

LEANDRO JOSÉ CAVICHIOLO

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS 3,3'-(TRIMETILENODINITRILO)BIS
(2-BUTANONA MONOXIMA) DE COBALTO, FERRO E COBRE: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM MOLECULAR**

CURITIBA
MARÇO – 2008

LEANDRO JOSÉ CAVICHIOLO

**COMPLEXOS MACROCÍCLICOS 3,3'-(TRIMETILENODINITRILO)BIS
(2-BUTANONA OXIMA) DE COBALTO, FERRO E COBRE: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM MOLECULAR**

Dissertação apresentada como requisito de avaliação parcial para a concessão do grau de Mestre em Química, na área de Concentração de Química Inorgânica, pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profº Fábio Souza Nunes

CURITIBA
MARÇO – 2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao Profº Fábio Souza Nunes, pela oportunidade de trabalhar na pesquisa desde o início da graduação, pelo incentivo nos momentos difíceis da Iniciação Científica e pela confiança em mim depositada durante o mestrado, sendo mais confiante que eu mesmo;

Agradeço a todos aqueles que dispensaram seu tempo e sua atenção comigo durante a graduação e a pós-graduação: professores, técnicos, colegas de curso e de laboratório, que despertaram o senso científico e aguçaram o meu senso crítico;

Agradeço aos grandes amigos que fiz durante a jornada acadêmica, que durante seis anos estiveram muitas vezes mais tempo comigo que minha própria família, constituindo-se uma segunda família para mim;

Agradeço a todos os professores da área de Inorgânica que contribuíram pela minha formação: Profª Shirley Nakagaki pelas discussões de RPE, Profª Sueli Drechsel e Profº Herbert Winnischofer pela arguição na banca de qualificação, Profº Márcio Peres de Araújo pela leitura do projeto e do relatório e por aceitar o convite em participar desta defesa, Profª Jaísa Fernandes Soares, Profº Flávio Matsumoto e Profº João Batista Marques Novo pelas disciplinas na graduação e na pós-graduação, e demais professores pelas eventuais conversas;

Agradeço ao Profº Henrique Toma, do IQ-USP, pelo aceite em participar desta banca de defesa e pelas análises elementares, certo desde já de que dará grande contribuição a este trabalho; ao Profº Manfredo Hörner, da UFSM, pelas análises cristalográficas e pela parceria durante a graduação e o mestrado; à Profª

Maria das Graças Fialho Vaz, da UFF-RJ, pelas análises de Mössbauer e de magnetização com variação de temperatura; ao Profº David Evans, do John Innes Centre-UK, pelas análises e pela discussão sobre o Mössbauer.

Aos colegas e amigos de laboratório, pela ajuda nas análises, pelo empréstimo de materiais, pelas discussões produtivas e pelo companheirismo nos congressos, eventos científicos e durante o dia a dia de trabalho;

Ao Departamento de Química da UFPR pela cessão do espaço físico e pela enorme ajuda para a conclusão das duas modalidades da graduação, não medindo esforços para que a graduação fosse a melhor possível; ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelos esforços em melhorar as condições de trabalho para os alunos e pela luta por mais recursos para a pesquisa; à Universidade Federal do Paraná pelas oportunidades oferecidas.

Agradeço à CAPES, ao CNPq e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento aprovados para nosso grupo de pesquisa e pelas bolsas de Iniciação Científica e de mestrado, importantes para a minha dedicação ao trabalho;

E por último, mas de maneira especial, agradeço à minha família e a minha esposa, pela paciência e carinho durante os momentos de ausência e de preocupação durante toda a carreira acadêmica e até antes dela, não se afastando de mim e sendo fonte de energia e vigor para o trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Magnetismo de complexos polinucleares.....	01
1.2. O ligante macrocíclico 3,3'-trimetileno-dinitrilobis(2-butanona monooxíma) (dohpn).....	09
1.3. Nossa proposta de trabalho.....	12
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivos gerais.....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1. Condições de atmosfera inerte.....	18
3.2. Reagentes e solventes.....	18
3.3. Análise instrumental.....	19
3.3.1. Análise elementar.....	19
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	19
3.3.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	20
3.3.4. Difração de raios-X de monocristal.....	20

3.3.5 Modelagem molecular e Cálculos Semi-empíricos.....	20
3.3.6. Voltametria cíclica.....	20
3.3.7. Medidas magnéticas.....	21
3.3.8. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	21
3.3.9. Espectroscopia Mössbauer.....	21
4. SÍNTESES.....	22
4.1. Ligante macrocíclico e complexos mononucleares.....	22
4.1.1. Ligante macrocíclico 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona monoxima) – dohpn.....	22
4.1.2. Dicloro(3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoximato))cobalto(III) – [Co ^{III} (dohpn)Cl ₂].....	22
4.1.3. Bis(tiocianato)3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoximato) cobalto(III) – [Co ^{III} (dohpn)(SCN) ₂].....	23
4.1.4. Bis(isotiocianato) 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoximato) cobalto(III) - [Co ^{III} (dohpn)(NCS) ₂].....	23
4.1.5. Diciano[3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)]cobalto(III) de potássio – K[Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].....	23
4.1.6. Diciano[3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)]cobalto(III) – [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].....	24
4.1.7. Bisazoteto[3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)]cobalto(III) – [Co ^{III} (dohpn)(N ₃) ₂].....	24
4.1.8. Biscianato[3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)]cobalto(III) – [Co ^{III} (dohpn)(NCO) ₂].....	25
4.1.9. Perclorato de [3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)] bisacetonitrila ferro(II) – [Fe ^{II} (dohpn)(CH ₃ CN) ₂]ClO ₄	25
4.1.10. Perclorato de [3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)] hidroximetanolferro(III) – [Fe ^{III} (dohpn)(OH)(CH ₃ OH)]ClO ₄	25
4.1.11. Perclorato de [3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato)]aquo cobre(II) – [Cu ^{II} (dohpn)(H ₂ O)]ClO ₄	26

4.2. Complexos polinucleares.....	26
4.2.1. $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	26
4.2.2. $\text{N}(\text{CH}_3)_4[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	27
4.2.3. $[(\text{CN})(\text{dopn})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})]$	27
4.2.4. $\{[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1. Caracterização do ligante macrocíclico e dos complexos sintetizados.....	29
5.1.1. Análise elementar.....	29
5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	30
5.1.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	33
5.1.3.1. <i>Atribuição do espectro eletrônico com base em cálculos mecânico-quânticos</i>	39
5.1.4. Estrutura cristalina e estruturas otimizadas por cálculos mecânico-quânticos.....	45
5.1.5. Voltametria cíclica.....	56
5.1.6. Medidas de magnetoquímica e magnetização a baixa temperatura (SQUID).....	61
5.1.7. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	64
5.1.8. Espectroscopia Mössbauer.....	69
5.2. Formação da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^{2-}$.....	72
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

ANEXO I. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	94
ANEXO II. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	96
ANEXO III. DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS DO COMPLEXO [Co^{III}(dohpn)(CN)₂].H₂O.....	97
ANEXO IV. DADOS CRISTALOGRÁFICOS COMPLETOS DO COMPLEXO {[(dohpn)Cu(μ-NC)]₂Fe^{II}(CN)₂(NO)₂}.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação do espaçamento entre os íons ferro na estrutura do Azul da Prússia.....	02
FIGURA 2. Estrutura cristalina do cluster $[(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})_2\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$ (salen = salicilaldeídoetilenodiamina).....	04
FIGURA 3. Estrutura cristalina do complexo 1D $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (L = 1,9-diamino-3,7-diazanonano e bpb = 1,2-bis(piridina-2-carboxamido)benzenato).....	05
FIGURA 4. ORTEP do cátion complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^+$ e diagrama de empacotamento molecular do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (salpn = diânion <i>N, N'</i> -propanolbis(salicildeneimato)).....	06
FIGURA 5. Unidade pentanuclear assimétrica do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-dpa})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-dpa = 2,2'-dipicolilamina).....	08
FIGURA 6. Unidade heptanuclear $[\text{Cr}^{\text{III}}\{(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{II}}\}_6]$ do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-dpa})_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-dpa = 2,2'-dipicolilamina).....	08
FIGURA 7. Estrutura cristalina do complexo binuclear $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2]$ e do complexo trinuclear $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Ni}(\text{CN})_2\}$	14
FIGURA 8. Espectro de IV do ligante dohpn.....	30
FIGURA 9. Espectro de infravermelho dos complexos $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	33
FIGURA 10. Espectro de UV-Vis dos complexos $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ (A) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (B).....	35
FIGURA 11. Espectro de UV-Vis do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	36
FIGURA 12. Espectros experimental (A) e teórico (B) obtido para os complexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	42
FIGURA 13. Espectros experimental (A) e teórico (B) obtido para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$	42
FIGURA 14. Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	46
FIGURA 15. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ (b e c) e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ (d).....	48
FIGURA 16. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ (e), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OCN})_2]$ (f) e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ (g).....	48
FIGURA 17. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (h), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ (i) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (j).....	48
FIGURA 18. Espectros de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ em KBr.....	51
FIGURA 19. Estrutura cristalina e estrutura otimizada do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	53
FIGURA 20. Estrutura otimizada para os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	54
FIGURA 21. Estrutura otimizada para os complexos $[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$	54
FIGURA 22. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	56
FIGURA 23. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$	56
FIGURA 24. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	57
FIGURA 25. Voltamograma cíclico do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$...	58

FIGURA 26. Voltamograma cíclico dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$	58
FIGURA 27. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	59
FIGURA 28. Gráfico de $1/\chi$ versus temperatura e de saturação da magnetização a 2 K para o complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	63
FIGURA 29. Espectro de RPE do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em CH_3NO_2 a 77 K e seu espectro simulado.....	64
FIGURA 30. Espectro de RPE dos complexos $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ no estado sólido.....	65
FIGURA 31. Espectro de RPE dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ em CH_3OH a 77 K e seu espectro simulado.....	66
FIGURA 32. Espectro de RPE do complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ em CH_3CN a 77 K e seu espectro simulado.....	67
FIGURA 33. Espectro de RPE do complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ no estado sólido.....	67
FIGURA 34. Espectro de RPE dos complexos $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ no estado sólido, à temperatura ambiente e a 77 K.....	67
FIGURA 35. Espectro de Mössbauer dos complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ e $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})[(\text{ClO}_4)_3]$ a 80 K.....	69
FIGURA 36. Espectro de Mössbauer dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ a 80 K.....	70
FIGURA I1. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ e $\text{K}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ em KBr.....	94
FIGURA I2. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ em KBr.....	94
FIGURA I3. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ em KBr.....	94
FIGURA I4. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em KBr.....	95
FIGURA I5. Espectro de infravermelho dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ em KBr.....	95
FIGURA I6. Espectro de infravermelho dos complexos $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})[(\text{ClO}_4)_3]$ em KBr.....	95
FIGURA II1. Espectro de UV-Vis dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	96
FIGURA II2. Espectro de UV-Vis dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	96
FIGURA II3. Espectro de UV-Vis dos complexos $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})[(\text{ClO}_4)_3]$	96

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Análise elementar dos complexos sintetizados.....	29
TABELA 2. Atribuição do espectro de IV do ligante dohpn.....	30
TABELA 3. Correlação das bandas do ligante dohpn e de seus complexos.....	31
TABELA 4. Atribuição tentativa das bandas observadas para a série [Co ^{III} (dohpn)(L) ₂].....	34
TABELA 5. Atribuição tentativa do espectro eletrônico dos complexos polinucleares...	36
TABELA 6. Composição dos orbitais moleculares (OM) para os complexos [Co ^{III} (dohpn)(L) ₂], L = SCN ⁻ , CN ⁻ , N ₃ ⁻ e NCO ⁻	40
TABELA 7. Comparação entre os espectros experimentais e teóricos da série de complexos [Co ^{III} (dohpn)(L) ₂], L = SCN ⁻ , CN ⁻ , N ₃ ⁻ , NCO ⁻	45
TABELA 8. Comparação entre as distâncias e os ângulos de ligação teórico e experimental.....	47
TABELA 9. Ângulos e distâncias de ligação da estrutura otimizada para a série [Co ^{III} (dohpn)(L) ₂].....	49
TABELA 10. Energia das estruturas otimizadas para cada complexo.....	50
TABELA 11. Comparação entre ângulos e distâncias de ligação da estrutura cristalina e da estrutura otimizada para {[Co ^{II} (μ-NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	54
TABELA 12. Energias das estruturas otimizadas para os complexos polinucleares.....	55
TABELA 13. Resumo dos dados de magnetoquímica para os complexos polinucleares.	62
TABELA 14. Comparação entre os parâmetros obtidos da simulação dos espectros de RPE para os complexos polinucleares e o complexo mononuclear de partida.....	68
TABELA 15. Parâmetros do espectro de Mössbauer dos complexos de ferro.....	70
TABELA III1. Dados cristalinos e de refinamento de estrutura de [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	97
TABELA III2. Coordenadas atômicas (x10 ⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente (Å ² x10 ³) para [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	98
TABELA III3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	99
TABELA III4. Parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ² x10 ³) para [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	100
TABELA III5. Coordenadas dos hidrogênios (x10 ⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ² x10 ³) para [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	101
TABELA III6. Ângulos de torção para [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].H ₂ O.....	102
TABELA IV1. Dados cristalinos e de refinamento de estrutura de {[Co ^{II} (μ- NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	103
TABELA IV2. Coordenadas atômicas (x10 ⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente (Å ² x10 ³) para {[Co ^{II} (μ-NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	104
TABELA IV3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para {[Co ^{II} (μ- NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	105
TABELA IV4. Parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ² x10 ³) para {[Co ^{II} (μ- NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	106
TABELA IV5. Coordenadas dos hidrogênios (x10 ⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico (Å ² x10 ³) para {[Co ^{II} (μ-NC)] ₂ Fe ^{II} (CN) ₂ (NO) ₂ }.....	107

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Acoplamentos possíveis para espécies de mesmo spin e de spins diferentes de acordo com a simetria dos orbitais magnéticos.....	03
ESQUEMA 2. Representação da estrutura do ligante macrocíclico dohpn.....	10
ESQUEMA 3. Comparação entre o grupo prostético da vitamina B ₁₂ e os compostos sintetizados por Costa.....	10
ESQUEMA 4. Compostos binucleares utilizando o ligante macrocíclico dohpn como ponte.....	12
ESQUEMA 5. Sínteses propostas de compostos mononucleares e polinucleares com ligantes-ponte e complexos com dohpn.....	13
ESQUEMA 6. Esquema de síntese do ligante macrocíclico dohpn.....	22
ESQUEMA 7. Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos [Co ^{III} (dohpn)(SCN) ₂] e [Co ^{III} (dohpn)(CN) ₂].....	41
ESQUEMA 8. Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos [Co ^{III} (dohpn)(N ₃) ₂] e [Co ^{III} (dohpn)(NCO) ₂].....	41

RESUMO

Compostos de coordenação têm encontrado grande aplicação nas áreas tecnológica e biológica. Dentre as aplicações tecnológicas, estão o Magnetismo Molecular, a Química Supramolecular, a Catálise e a Química de Inclusão. Dentre as aplicações na área da Bioquímica estão a mimetização e o estudo estrutural do sítio ativo de enzimas e a catálise de processos biológicos. Neste sentido, foi utilizado o ligante 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona monoxima) (dohpn) para obter compostos mononucleares de ferro, cobalto e cobre e, a partir destes, sintetizar compostos polinucleares que possam apresentar propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais interessantes. Foram obtidos seis complexos mononucleares inéditos, sendo quatro da série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{L}_2]$, com $\text{L} = \text{SCN}^-$, NCS^- , CN^- e NCO^- , além de $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$. Foram preparados também os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, utilizados para a síntese de complexos polinucleares unidos por ligantes-ponte. Reagindo-se os complexos $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ e $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ com o complexo mononuclear de cobre, foram obtidos quatro compostos polinucleares: $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$, $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ e $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})]$, sendo um trinuclear e três binucleares. O complexo binuclear de ferro(III) $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$ unido por ponte hidroxio foi preparado pela oxidação de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ em CH_3CN . Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV), na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), Mössbauer, voltametria cíclica, medidas magnetoquímicas a temperatura ambiente e com variação de temperatura (SQUID) e difratometria de raios-X. Para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ foram obtidos cristais susceptíveis à difração de raios-X de monocristal. O complexo trinuclear possui duas unidades $[\text{Cu}(\text{dohpn})]^+$ unidas por $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})_2]^{2-}$. Este tetraciano-complexo foi obtido pela redução do íon nitroprussiato nas condições de reação. A formação deste composto foi evidenciada pelo estiramento da ligação $\text{N}\equiv\text{O}$ na espectroscopia IV, pela diferença entre os voltamogramas cíclicos do complexo de partida $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e do composto trinuclear, pelas distâncias de ligação e pelos parâmetros de refinamento da estrutura cristalina e pela espectroscopia Mössbauer. Foram realizados ainda estudos de modelagem molecular para todos os complexos sintetizados, obtendo-se a energia de formação de cada espécie. Finalmente, foram realizados cálculos mecânico-quânticos para a atribuição do espectro eletrônico da série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{L}_2]$, com $\text{L} = \text{SCN}^-$, CN^- , N_3^- e NCO^- . Os resultados foram importantes na investigação da reação de isomerização de ligação entre as formas $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$.

ABSTRACT

Coordination compounds have a wide application in the technological and biological areas. Among the technological applications include Molecular Magnetism, Supramolecular Chemistry, Catalysis and Host-guest Chemistry. Among the Biochemistry applications include mimetization and structural study of enzyme active site and catalysis of biological processes. In this way, was used the ligand 3,3'-(trimethylenedinitrile) bis(2-butanone monooxime) (dohpn) to obtaining mononuclear compounds of iron, cobalt and copper, and from these, synthesize polynuclear compounds that can show interesting electronic, magnetic and structural properties. Six new mononuclear complexes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{SCN}^-$, NCS^- , CN^- e NCO^-), $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ were isolated. The complexes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ and $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ were used to synthesize polynuclear complexes linked by bridging ligands. Reaction between the complexes $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$, $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ and the mononuclear copper complex was result in four polynuclear complexes: $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$, $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ and $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$, where one is trinuclear and three are binuclear. In addition, the binuclear complex $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$ was isolated by oxidation of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ in CH_3CN . The complexes were characterized by infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-Vis), electronic paramagnetic resonance (EPR), Mössbauer spectroscopy, cyclic voltammetry, magnetic measurements at room temperature and with variation of temperature (SQUID), and X-ray diffractometry. Suitable crystals of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ and $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ were isolated for single crystal X-ray diffraction analysis. The trinuclear exhibits two $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})]^+$ units bridged by $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})_2]^{2-}$. This tetracyano-complex is produced by reduction of nitroprussiate and a mechanistic proposal was presented. The formation of this compound was proved by the $\text{N}\equiv\text{O}$ bond stretch in IR spectroscopy, by the difference in the cyclic voltammograms of the parent complex $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and the trinuclear complex, by the bond distances and the refinement parameters from the crystal structure and by Mössbauer spectroscopy. Moreover, molecular modelling studies for all the synthesized complexes were carried out and quantum-mechanics calculations for attribution of the electronic spectrum of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{L}_2]$, com $\text{L} = \text{SCN}^-$, CN^- , N_3^- and NCO^- . The results were also important for the investigation of the linkage isomerization reaction between $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ and $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$.

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais as pesquisas dentro da Química estão voltadas para o desenvolvimento de materiais com interesse tecnológico ou biológico, de maneira que os compostos de coordenação encontram largo campo de atuação. A grande variedade de estruturas, a flexibilidade de estados de oxidação e a estabilidade dos íons metálicos oferecem propriedades únicas para a obtenção de materiais com características eletrônicas¹, ópticas² e magnéticas³ desejáveis, além de funcionarem como participantes em vários sistemas biológicos⁴. Dentre as aplicações tecnológicas, pode-se citar o magnetismo molecular⁵, a química supramolecular⁶, a catálise⁷ e a química de inclusão (*"host-guest" Chemistry*)⁸, enquanto que a mimetização de sítios ativos de enzimas⁹, estudos de catálise de processos biológicos¹⁰ e o estudo estrutural de compostos de importância biológica¹¹ são as áreas mais visadas dentro da Química Bioinorgânica que envolvem metais de transição.

1.1. Magnetismo de complexos polinucleares

O magnetismo molecular é uma área que cresceu muito nas últimas décadas e visa a obtenção de moléculas discretas ou estruturas moleculares bem definidas que tenham propriedades como ordenamento magnético a longa distância e estabilidade magnética nos seus diferentes estados magnéticos¹². Os primeiros materiais investigados foram o Azul da Prússia ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) e seus análogos, preparados pela reação entre um hexacianometalato $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$, que atua como base de Lewis, e um aquocomplexo $[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]^{x+}$ que se comporta como um ácido de Lewis (M e M' = metais da primeira série de transição, $n = 2 - 4$ e $x = 2$ ou 3)¹³. O estudo desta classe de compostos teve início pelo surpreendente ordenamento magnético a longa distância do Azul da

Prússia, que, ao atingir a temperatura de Curie (T_C) a 5,6 K, torna-se um ferromagneto. O que impressiona é o fato de os centros de Fe^{III} estarem espaçados por uma distância de mais de 10 Å e por uma espécie diamagnética (Fe^{II} spin baixo) (Figura 1)¹⁴.

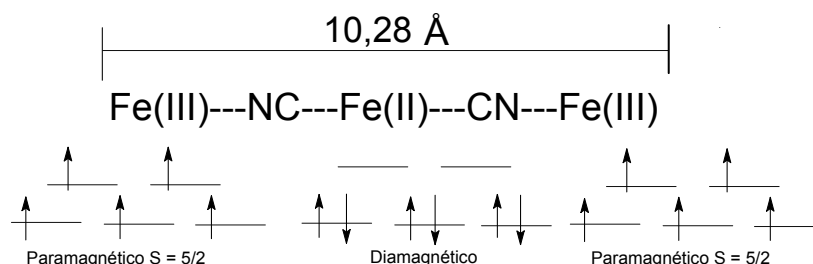
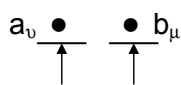
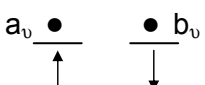
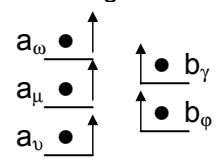
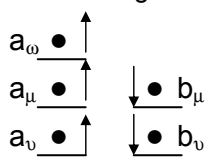


FIGURA 1. Representação do espaçamento entre os íons ferro na estrutura do Azul da Prússia.

A partir da observação do comportamento magnético dos análogos do Azul da Prússia, foi observado que o tipo de interação (ferro- ou antiferromagnética) dependia dos orbitais com elétrons desemparelhados envolvidos. Estes orbitais, chamados de orbitais magnéticos, podem levar, de acordo com a teoria de Kahn e Hoffmann, a acoplamentos ferromagnéticos, se eles forem ortogonais, ou seja, de simetria diferente, ou a acoplamentos antiferromagnéticos, se eles não forem ortogonais, ou seja, de mesma simetria. Estes dois acoplamentos, representados no Esquema 1, dão origem a três tipos de materiais: ferromagnetos (onde há soma de spins e aumento da magnetização), antiferromagnetos ou diamagnetos (onde há subtração dos spins e magnetização resultante nula) e ferrimagnetos (onde há subtração dos spins e magnetização resultante não-nula).

<p>Ortogonais</p>  <p>Ferromagnetismo Ferromagneto</p>	<p>Não-ortogonais Sobreposição</p>  <p>Antiferromagnetismo Antiferromagneto</p>	<p>Ortogonais</p>  <p>Ferromagnetismo Ferromagneto</p>	<p>Não-ortogonais</p>  <p>Antiferromagnetismo Ferrimagneto</p>
---	--	--	---

ESQUEMA 1. Acoplamentos possíveis para espécies de mesmo spin e de spins diferentes de acordo com a simetria dos orbitais magnéticos (os subscritos indicam a simetria).

Como pode ser observado, a interação entre orbitais magnéticos de mesma simetria (por exemplo, t_{2g} com t_{2g}) resultam em acoplamento antiferromagnético, enquanto que a interação de orbitais magnéticos de simetria diferente (por exemplo, t_{2g} com e_g) resulta num acoplamento ferromagnético. Desta maneira, o ideal seria obter uma combinação entre $(t_{2g})^3$ (como V^{II} ou Ti^{III}) e $(e_g)^2$ (como Ni^{II}) para alcançar o máximo ferromagnetismo ou a combinação entre $(t_{2g})^3$ e $(t_{2g})^1$ (como Sc^{II} , ainda não explorado) para obter o mínimo de antiferromagnetismo e o máximo de magnetização residual. Este modelo explica de maneira razoavelmente boa grande parte do acoplamento magnético entre espécies paramagnéticas, mas os análogos do Azul da Prússia não se mostraram os mais adequados para estudos de correlação magneto-estrutural, uma vez que são praticamente insolúveis e muito difíceis de cristalizar.

A segunda geração de materiais estudados para a síntese de compostos magnéticos são os chamados híbridos do Azul da Prússia, pois se utilizam dos mesmos hexacianometalatos, mas ao invés de usar um aquocomplexo como ácido de Lewis, utilizam-se espécies com alguns sítios de coordenação bloqueados por ligantes do tipo aminas ou quelatos¹⁵. A vantagem desta estratégia é que estes ligantes ajudam a estabilizar a estrutura cristalina e impõe uma topologia específica, orientando geometrias e modos de coordenação. Com esta estratégia foram obtidos vários compostos com

estrutura cristalina descrita, facilitando a interpretação das características magnéticas e permitindo fazer a correlação entre estas propriedades e a estrutura destes compostos. A Figura 2 traz a estrutura cristalina de um complexo heptanuclear onde seis complexos $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ formam ponte com os seis cianetos de uma espécie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, mostrando uma fraca interação ferromagnética intracluster entre as espécies $(t_{2g})^3(e_g)^1$ e $(t_{2g})^5$, respectivamente¹⁶.

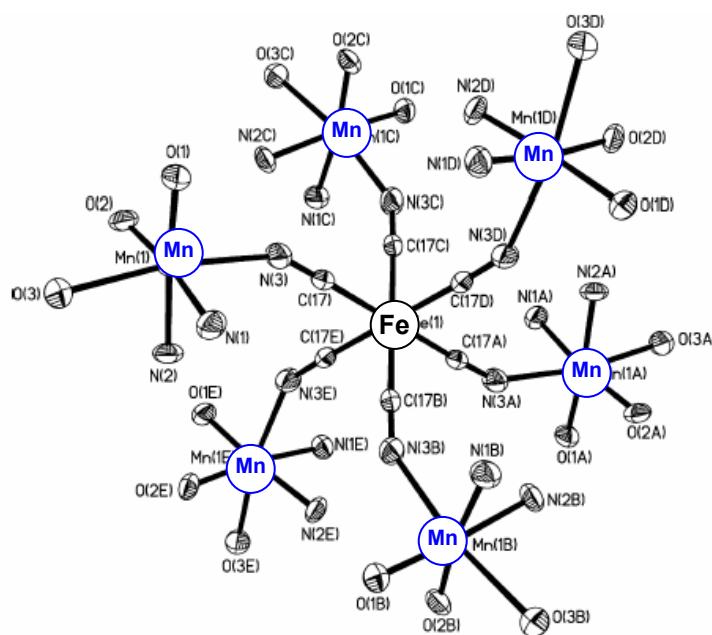


FIGURA 2. Estrutura cristalina do cluster $[\{(\text{H}_2\text{O})(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-NC})\}_6\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$ (salen = salicilaldeídoetilenodiamina) (apenas os átomos doadores do ligante salen são apresentados).

Estes materiais, apesar de apresentarem uma evolução frente aos análogos do Azul da Prússia, apresentavam a desvantagem de, em várias ocasiões, dar origem a estruturas de alta dimensionalidade, onde as interações intermoleculares (que resultam em diamagnetos) acabam sobrepujando as interações intramoleculares e dificultando a obtenção de materiais magnéticos. Sendo assim, surgiu a terceira geração de polinucleares, onde a base de Lewis também é uma espécie com um ou mais ligantes

bloqueando alguns pontos de coordenação e oferecendo ainda menos possibilidades de formação de pontes, tornando a dimensionalidade ajustável¹⁷.

Utilizando esta estratégia de síntese, foram obtidos compostos de várias dimensionalidades, desde clusters discretos até gaiolas moleculares tridimensionais. A Figura 3 traz o exemplo de um complexo 1D de ferro(III) e níquel(II)¹⁸.

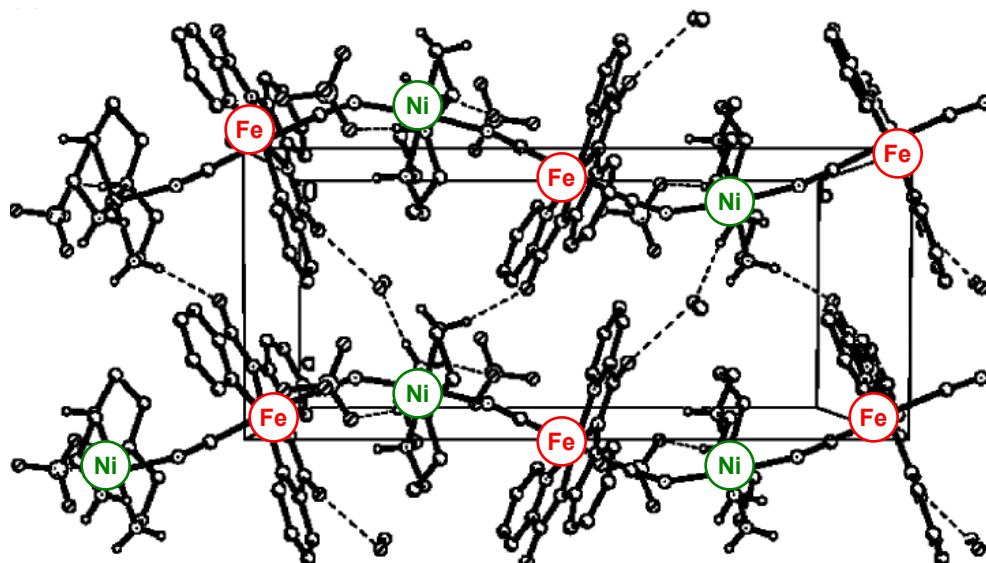


FIGURA 3. Estrutura cristalina do complexo 1D $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{L} = 1,9$ -diamino-3,7-diazanonano e bpb = 1,2-bis(piridina-2-carboxamido)benzenato). Os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza.

Como previsto pela teoria de Hoffmann e Kahn, a interação entre o cátion Ni^{II} (considerado, por simplicidade, tendo configuração $(t_{2g})^6(e_g)^2$) e a espécie Fe^{III} (considerada $(t_{2g})^5$) é ferromagnética até 3,5 K, pois há o acoplamento entre os elétrons desemparelhados dos orbitais de simetria e_g do íon níquel(II) e o elétron desemparelhado do orbital t_{2g} do íon ferro(III). Este acoplamento é apresentado pelo valor positivo da constante de Curie-Weiss (+4,97 K) e pelo valor positivo da constante de acoplamento magnético, que, para um composto 1D, é dividida em duas componentes: uma para a interação Ni-Fe unidos pelo cianeto (chamada de intradimérica, J_d) e outra para interação entre íons de cadeias paralelas ou adjacentes (chamada de intercadeia, J_c). O valor de J_d

é $+7,1 \text{ cm}^{-1}$ e de J_c é $+1,31 \text{ cm}^{-1}$, indicando que a interação magnética ocorre em maior extensão entre os íons unidos pelo ligante-ponte.

Pode-se observar também a capacidade de predição da teoria em sistemas mais complexos, como no complexo 2D $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})]_4.[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (salpn = diânion *N, N'*-propanolbis(salicildeneimato)), onde se apresentam o íon manganês(III) d^4 spin alto (configuração $(t_{2g})^3(e_g)^1$) e o íon ferro(III) d^5 spin baixo (configuração $(t_{2g})^5$)¹⁹. A Figura 4 traz a representação ORTEP do cátion complexo e o diagrama de empacotamento molecular do composto.

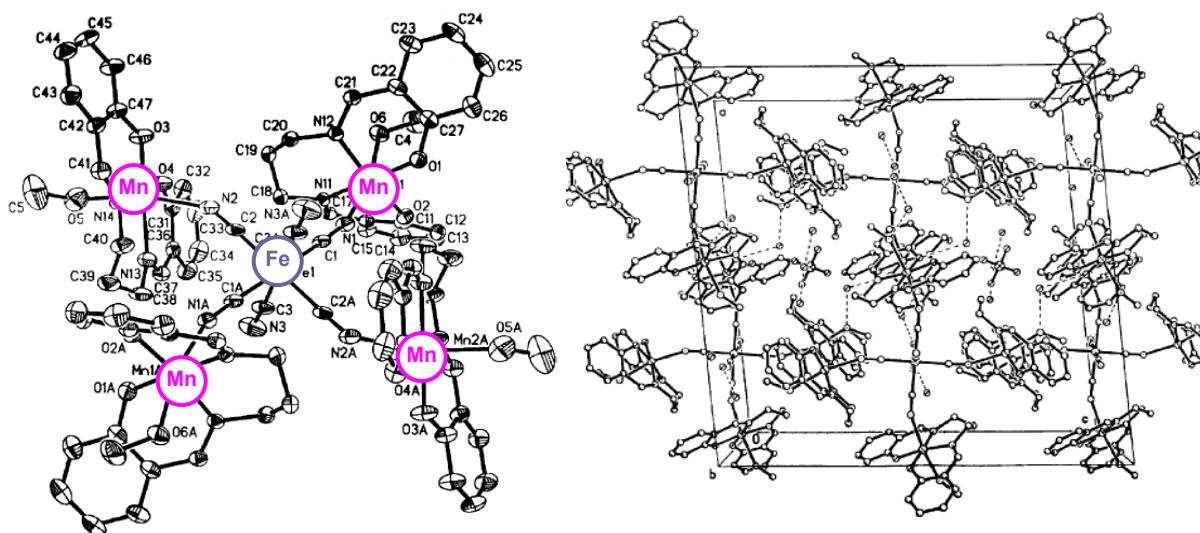


FIGURA 4. ORTEP do cátion complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})]_4.[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^+$ e diagrama de empacotamento molecular do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})]_4.[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (salpn = diânion *N, N'*-propanolbis(salicildeneimato); hidrogênios omitidos por questão de clareza).

Neste composto, constituído por agregados pentanucleares em que quatro cianetos da espécie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ se ligam a quatro unidades $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, são possíveis pelo menos três tipos de interações magnéticas: Mn-Fe via ponte cianeto, Mn-Mn dentro da unidade pentanuclear e Mn-Mn de unidades pentanucleares adjacentes. De acordo com a teoria de Hoffmann e Kahn, neste sistema podem ser observadas tanto interações ferromagnéticas quanto interações antiferromagnéticas. Considerando-se

acoplamentos entre o elétron desemparelhado do orbital e_g do íon Mn^{III} e o elétron desemparelhado do orbital t_{2g} do íon Fe^{III} , por serem de simetrias diferentes se esperam interações ferromagnéticas; considerando-se acoplamentos entre os elétrons t_{2g} do íon manganês e o elétron desemparelhado no orbital t_{2g} do íon ferro, por se encontrarem em orbitais de mesma simetria, são esperadas interações antiferromagnéticas. Nesta situação, tornam-se fundamentais os ângulos de ligação entre os íons metálicos e os ligantes-ponte, pois a eficiência no acoplamento magnético depende da interação entre os orbitais magnéticos dos íons envolvidos, e esta interação, por sua vez, depende da comunicação estabelecida pelos ligantes-ponte.

O sistema manganês-ferro apresentou uma constante de acoplamento levemente positiva ($+1,4\text{ cm}^{-1}$), indicando que as interações ferromagnéticas são mais intensas que as antiferromagnéticas. Um dos motivos deste comportamento se encontra no ângulo de ligação entre o ligante cianeto e o íon manganês(III) (Mn-N-C), de $160,2^\circ$, cujo afastamento da linearidade frustra interações de sobreposição orbital mais intensas que levariam ao antiferromagnetismo.

Comportamentos magnéticos mais complicados podem aparecer em estruturas 3D, onde o número de vizinhos magnéticos é maior e há maior número de interações possíveis. Pode-se tomar como exemplo o complexo $[Cu^{II}(2,2'\text{-dpa})]_3[Cr^{III}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3H_2O$ (2,2'-dpa = 2,2'-dipicolilamina)²⁰, onde os dois metais possuem elétrons desemparelhados e o íon cromo(III) apresenta dois ambientes de coordenação diferentes; um terço dos íons está ligado a seis íons cobre e dois terços fazem ponte com apenas dois íons cobre. A Figura 5 traz a unidade pentanuclear assimétrica e a Figura 6 apresenta a unidade heptanuclear $[Cr^{III}\{(\mu\text{-CN})Cu^{II}\}_6]$.

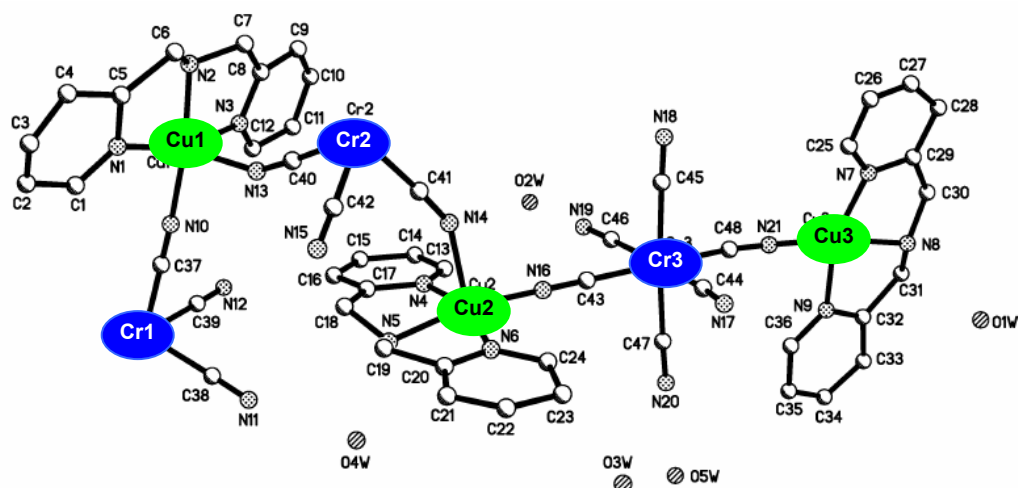


FIGURA 5. Unidade pentanuclear assimétrica do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-dpa})]_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-dpa = 2,2'-dipicolilamina; átomos de hidrogênio omitidos por questão de clareza).

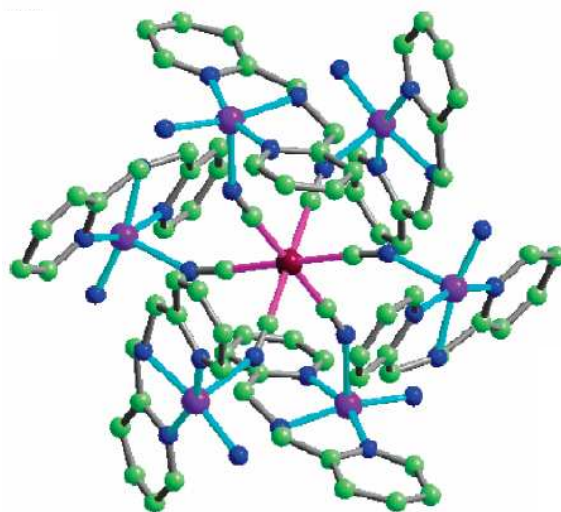


FIGURA 6. Unidade heptanuclear $[\text{Cr}^{\text{III}}\{(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{II}}\}_6]$ do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-dpa})]_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-dpa = 2,2'-dipicolilamina; vermelho = cromo, roxo = cobre, azul = nitrogênio e verde = carbono; átomos de hidrogênio omitidos por questão de clareza).

Para os íons cromo(III) e cobre(II) tem-se, respectivamente, as configurações de estado fundamental como $(t_{2g})^3$ e $(t_{2g})^6(e_g)^3$, caracterizando uma situação em que os elétrons desemparelhados estão, mais uma vez, em orbitais magnéticos de simetrias diferentes. De acordo com a teoria de Hoffmann e Kahn, a diferença de simetria dificulta o

pareamento de spins e leva a uma soma dos spins individuais dos íons envolvidos, devendo resultar num acoplamento ferromagnético.

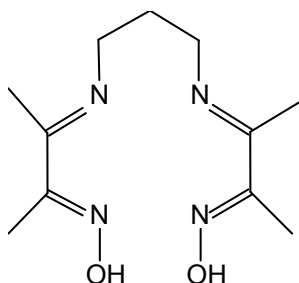
Para o complexo cromo-cobre o valor de μ_{ef} passa de 6,72 μ_B à temperatura ambiente para um valor máximo de 13,31 μ_B a 3 K, que é maior até do que o esperado para um estado fundamental com 9 elétrons desemparelhados (2 Cr^{III} , com 3 elétrons cada + 3 Cu^{II} , com 1 elétron cada), onde seria esperado um valor de 9,95 μ_B . Este comportamento, onde há uma magnetização além da esperada para a unidade básica pentanuclear sugere a existência de um ordenamento magnético a longa distância na temperatura de 3 K, assim como apresentado pelo Azul da Prússia. O comportamento ferromagnético ainda é confirmado pelos valores positivos da constante de Curie-Weiss de +8,27 K e da constante de acoplamento magnético $J = +8,1 \text{ cm}^{-1}$. O acoplamento magnético entre os íons cobre adjacentes, que levaria a um antiferromagnetismo, é frustrado pelas fortes interações com os íons cromo(III) e pelas grandes distâncias intercadeias, espaçadas pelo ligante orgânico volumoso e pelas moléculas de água de hidratação.

Além das pesquisas com os polinucleares utilizando o ligante cianeto, o magnetismo molecular envolve investigações em compostos polinucleares com pseudohaletos (N_3^- , SCN^- , SeCN^-)²¹, óxidos, alcóxidos e carboxilatos metálicos²² e radicais orgânicos contendo a espécie NO^\bullet ²³.

1.2. O ligante macrocíclico 3,3'-trimetileno-dinitrilobis(2-butanona monooxima) (dohpn)

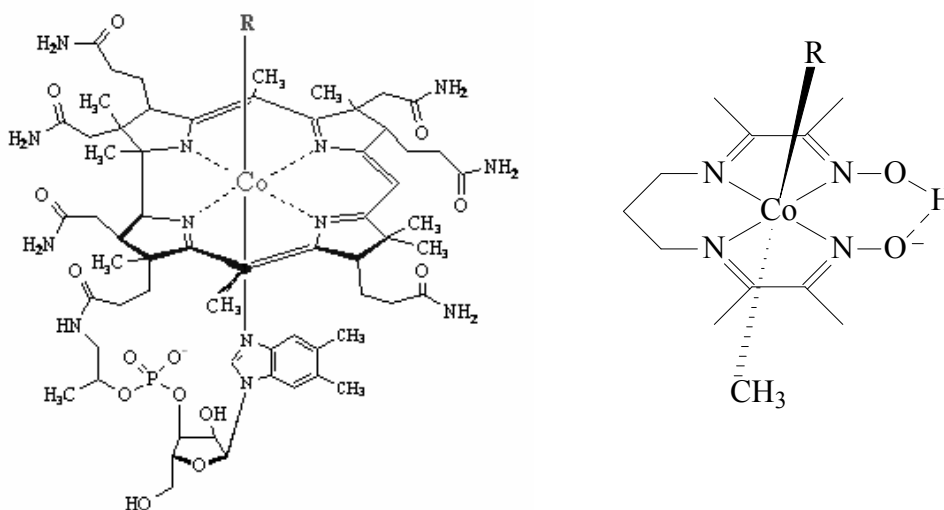
Neste trabalho será apresentada a síntese de complexos mono- e polinucleares utilizando o ligante macrocíclico 3,3'-trimetileno-dinitrilobis(2-butanona monooxima),

representado pela sigla dohpn, cuja estrutura é apresentada no Esquema 2. Em solução o ligante encontra-se desprotonado, havendo a formação de uma ligação de hidrogênio entre os oxigênios oxímicos.



ESQUEMA 2. Representação da estrutura do ligante macrocíclico dohpn.

O ligante dohpn foi utilizado com sucesso por Costa *et al*²⁴ na mimetização da vitamina B₁₂, o qual foi observado ser um bom modelo. A reatividade dos complexos de Costa está ligada intimamente à reatividade dos ligantes axiais, sendo estudados ligantes alquílicos, aromáticos, *N*-heterocíclicos e *N*-alquílicos e *P*-alquílicos²⁵. No Esquema 3 há uma comparação entre o grupo prostético da vitamina B₁₂ e os compostos sintetizados por Costa.



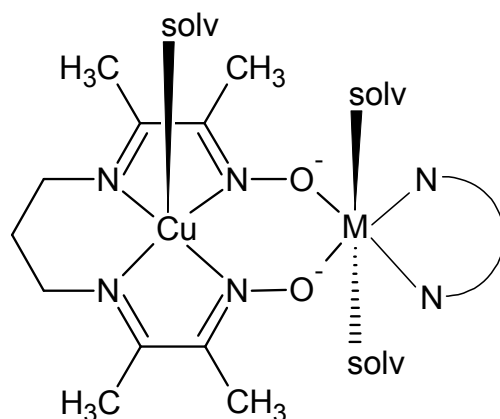
ESQUEMA 3. Comparação entre o grupo prostético da vitamina B₁₂ e os compostos sintetizados por Costa.

De maneira semelhante, os complexos de ferro(II) com o ligante dohpn foram estudados como modelo para o grupo prostético da hemoglobina, o grupo heme, responsável pelo transporte de oxigênio nas hemácias²⁶. O complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{Nim})_2]\text{BF}_4$ (Nim = N-metilimidazol) foi utilizado por Nunes²⁷ para o estudo cinético de deslocamento dos ligantes axiais e do ligante dohpn por espectroscopia eletrônica e voltametria cíclica, sendo comparado a complexos macrocíclicos análogos como bis(dimetilglioxima) e *meso*-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,4,8,11-tetraeno.

Mais recentemente, o ligante dohpn foi utilizado para sintetizar uma série de complexos de cobre, de fórmula geral $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})\text{L}]^{+/0}$, onde L = SCN^- , I^- , Cl^- , 4-aminopiridina, 4,4'-bipiridina, imidazol, 2-aminopirazina e H_2O ²⁸. Para estes compostos, foram realizados estudos espectroscópicos de distorção tetragonal.

O ligante dohpn também foi utilizado para sintetizar compostos binucleares, como apresentado no Esquema 4, de fórmula $[(\text{dopn})\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}(\text{L})]^{x+}$ (dopn representa o ligante dohpn com os dois oxigênios desprotonados, M = $\text{V}^{\text{II/III}}$, VO^{2+} , Cr^{III} , $\text{Mn}^{\text{II/III}}$, $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} e L = ligante bloqueador, como 2,2'-bipiridina, salen^{2-} (salicilaldeído-etilenodiamina), tacn (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano))²⁹.

Outros trabalhos mostraram ainda a capacidade do ligante dohpn em estabilizar estados de oxidação pouco usuais, como Cu^{III} , Ag^{III} , Co^{IV} e Ni^{IV} ³⁰. Este efeito foi atribuído ao caráter π -doador do grupo oxima e à carga negativa sobre os oxigênios, que neutralizam parcialmente a carga positiva do metal. A estabilização de metais com alto estado de oxidação é interessante para utilização na catálise de reações redox, pois acredita-se que esteja envolvida a formação de intermediários de alto estado de oxidação.



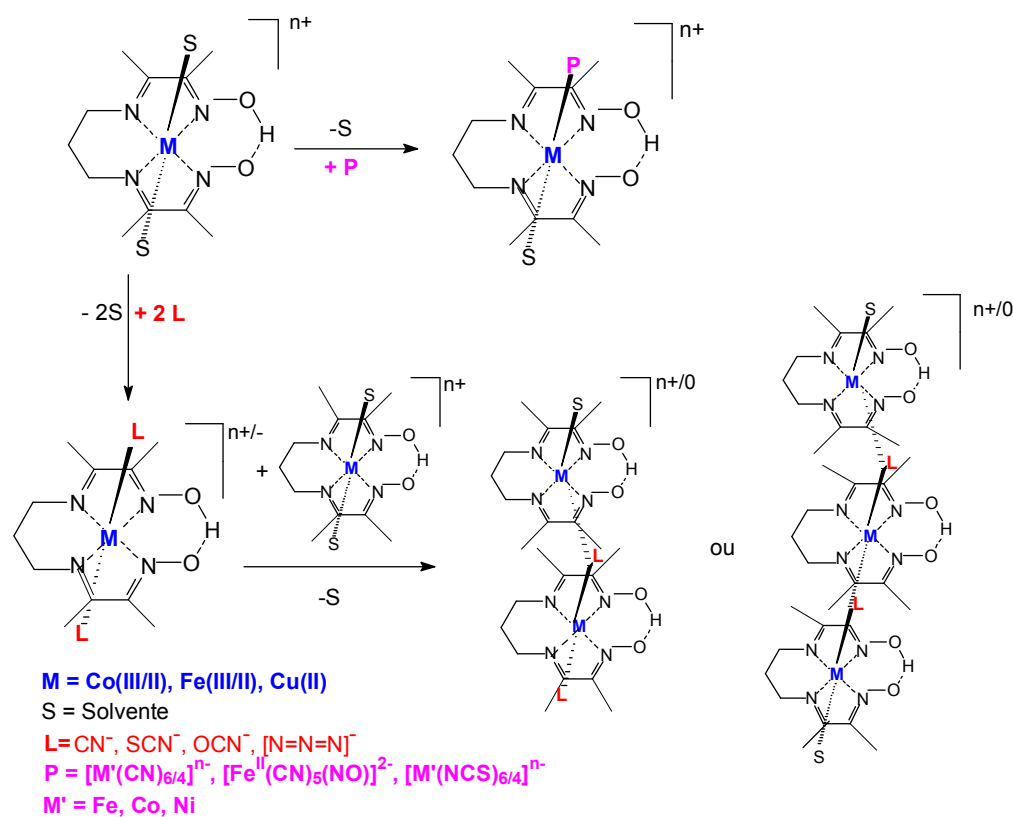
ESQUEMA 4. Compostos binucleares utilizando o ligante macrocíclico dohpn como ponte (solv representa uma molécula de solvente, $M = M = V^{II/III}$, VO^{2+} , Cr^{III} , $Mn^{II/III}$, $Fe^{II/III}$, Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II} e $\overset{\curvearrowright}{N-N} = 2,2'$ -bipiridina, salen²⁻ (salicilaldeído-etilenodiamina), tacn (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)).

1.3. Nossa proposta de trabalho

Com base no que foi apresentado, pretendeu-se desenvolver a síntese, caracterização e a modelagem molecular de complexos mono- e polinucleares com o ligante macrocíclico dohpn, valendo-se de sua rigidez estrutural e da grande estabilidade dos compostos mononucleares formados.

Para a síntese de compostos polinucleares, foram utilizadas duas estratégias, de acordo com o Esquema 5. A primeira estratégia visa unir espécies $[M(dohpn)(solv)_{1 \text{ ou } 2}]^{n+}$ (onde $M = Fe^{II/III}$, $Co^{II/III}$ e Cu^{II} e solv = solvente) a cianometalatos e tiocianatometalatos ($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ ou $[Co^{II}(NCS)_4]^{2-}$), pelo deslocamento da(s) molécula(s) de solvente axial(is). A principal vantagem desta estratégia é a possibilidade de utilizar complexos mononucleares caracterizados e algumas vezes disponíveis comercialmente. A maior dificuldade está em trabalhar com alguns cianocomplexos que só se dissolvem em água, como a série $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M = Cr^{III}$, Fe^{III} e Co^{III}), inviabilizando sínteses em solventes menos polares e mais voláteis, o que facilitaria a obtenção de monocristais.

Outra estratégia de síntese consiste em sintetizar $[M(\text{dohpn})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{CN}^-$, SCN^- , OCN^- , N_3^- , etc.) e então fazer a reação com outra espécie tendo solventes coordenados na posição axial. As vantagens desta técnica são a solubilidade de ambos os complexos na posição axial. As vantagens desta técnica são a solubilidade de ambos os complexos em solventes orgânicos, controle do número de pontes para coordenação (uma ou duas, dependendo do número de posições axiais) e maior controle da estrutura do complexo polinuclear formado, devido à formação de uma direção de ligação determinada pelo ligante-ponte. A única desvantagem desta síntese seria a preparação de mais um complexo mononuclear contendo os ligantes-ponte, o que consome material de partida.



ESQUEMA 5. Sínteses propostas de compostos mononucleares e polinucleares com ligantes-ponte e complexos com dohpn.

Foram descritos na literatura apenas dois compostos sintetizados de acordo com a primeira estratégia: $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2]^{31}$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-$

$\text{NC})\}_2\text{Ni}(\text{CN})_2]^{32}$ (Figura 7). O primeiro complexo é um binuclear obtido pela reação entre os complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ e $\text{NH}_4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ (sal de Reinecke); enquanto que o segundo é obtido pela reação entre o mesmo complexo de cobre e $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Nestas duas sínteses, é importante salientar o fato de trabalhar com complexos de cargas opostas, pois isso facilita a aproximação das espécies para a formação da ponte por interações eletrostáticas. O ideal nas sínteses é, sempre que possível, usar estequiometrias de reagentes que possam conduzir a compostos neutros ou que tenham uma carga menor do que aquela dos complexos de partida, visando diminuir a solubilidade dos produtos.

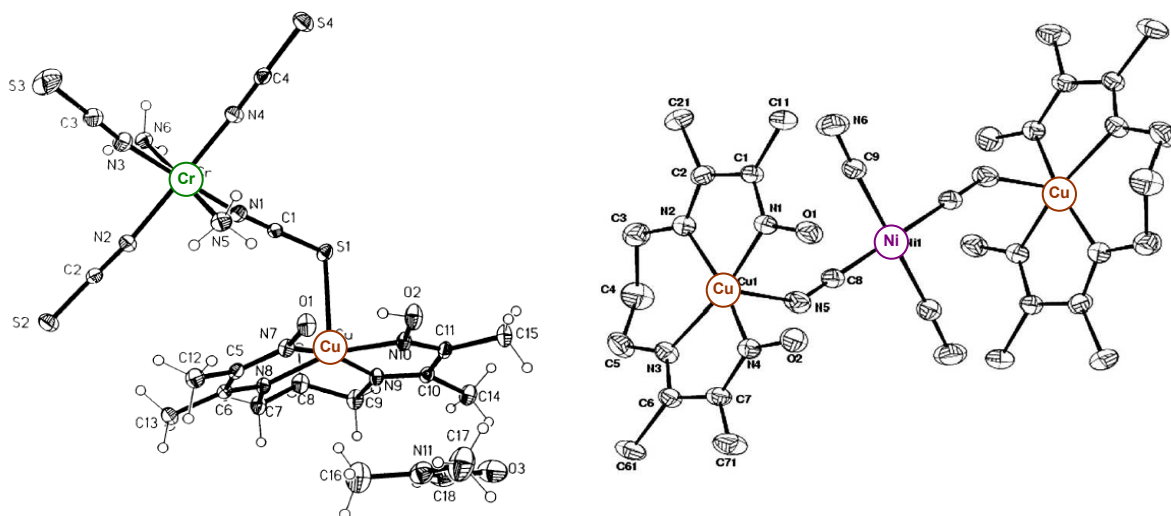


FIGURA 7. Estrutura cristalina do complexo binuclear $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2]$ e do complexo trinuclear $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Ni}(\text{CN})_2\}$.

O complexo binuclear apresenta como características interessantes a longa distância de ligação Cu-S1 (2,643 Å), o ângulo de ligação Cu-S1-C1 de 100,98°, bem afastado da linearidade e o grande afastamento do íon Cu^{II} do plano do anel macrocíclico (0,289 Å), concordando com os estudos de distorção Jahn-Teller feitos pelo nosso grupo²⁸. Além disso, seria esperado, de acordo com a teoria de ortogonalidade dos orbitais magnéticos, que um composto binuclear entre uma espécie $(t_{2g})^3$ e outra $(e_g)^3$ (na

realidade, $(b_{1g})^1$) exibiria um acoplamento ferromagnético pela interação entre orbitais magnéticos de diferentes simetrias. No entanto, observou-se apenas um fraco acoplamento antiferromagnético, devido, possivelmente, entre interações entre as cadeias cristalinas. Segundo o autor, dois fatores foram determinantes para este resultado: o não-direcionamento dos orbitais magnéticos (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} para o Cr^{III} e $d_{x^2-y^2}$ para o Cu^{II}) para o ligante-ponte (considerando o plano xy para o complexo de cromo formado por dois SCN^- e duas moléculas de NH_3 e para o complexo de cobre o plano do anel macrocíclico) e ângulos e distâncias de ligação inadequados para interação. As grandes distâncias Cu-S e Cu...Cr (5,92 Å) e os ângulos diedrais gerados pela não-linearidade (ou grande afastamento de linearidade) do ligante-ponte não permitem criar acoplamento mesmo entre o orbital d_z^2 (direcionado para o ligante-ponte) do íon Cu^{II} e os orbitais do íon Cr^{III} .

Para o complexo trinuclear com pontes cianeto, as distâncias Cu1-N5 (2,155 Å) e Cu1...Ni1 (4,889 Å) e o ângulo Cu1-N5-C8 (143,7°) diferem bastante dos valores análogos para o complexo com ponte tiocianato; a distância metal-ligante-ponte diminui quase 0,5 Å, a distância metal-metal diminui mais de 1 Å e o ângulo formado entre os átomos da ponte e o íon metálico aumenta mais de 40°, o que poderia resultar numa interação mais efetiva entre os metais. No entanto, isto não ocorre, pois o íon Ni^{II} quadrado-planar é diamagnético, não tendo elétrons desemparelhados para acoplar com o íon Cu^{II} , que acopla com outro cobre de uma unidade trinuclear idêntica vizinha na célula unitária, distante 6,251 Å. Tendo em vista que são íons idênticos e estão relativamente distantes, o acoplamento entre os íons cobre deve ser antiferromagnético.

Neste contexto, é possível expandir a química dos complexos macrocíclicos derivados do ligante dohpn. Assim, apresentamos neste trabalho uma nova série de complexos mononucleares e polinucleares e suas respectivas propriedades estruturais, espectroscópicas, eletroquímicas e magnéticas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Os objetivos gerais deste trabalho foram:

- Preparar e caracterizar uma série de complexos mononucleares com íons da primeira série de transição usando o ligante macrocíclico dohpn (ver Esquema 5), precursores em potencial para a síntese de compostos polinucleares;
- Preparar e caracterizar complexos polimetálicos;
- Investigação da estrutura eletrônica dos complexos e da possível comunicação intermetálica.

2.2. Objetivos específicos

- Síntese do ligante macrocíclico dohpn e dos complexos mononucleares de partida de ferro(II), cobalto(III) e cobre(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$, respectivamente;
- Síntese de complexos mononucleares $[\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$, com L = ligantes ambidentados;
- Síntese de compostos polinucleares contendo as unidades $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (M = Cr, Fe e Co), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$;
- Caracterização dos materiais de partida e dos complexos sintetizados por análise elementar, espectroscopias eletrônica, vibracional, Mössbauer, ressonância paramagnética eletrônica, medidas eletroquímicas, magnéticas e de condutividade molar e difração de raios-X de monocristal;

- Estudos de modelagem molecular e realização de cálculos mecânico-quânticos por métodos semi-empíricos dos complexos sintetizados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Condições de atmosfera inerte

As sínteses e manipulações contendo complexos de Fe(II) contendo o ligante macrocíclico dohpn foram realizadas sob atmosfera de argônio (grau industrial, White Martins) e sob vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando técnicas de Schlenk³³.

3.2. Reagentes e solventes

- butanodionamonoxima (Acros);
- 1,3-diaminopropano (Merck);
- cloreto de cobalto(II) hexaidratado (Synth);
- nitrato de cobalto(II) hexaidratado (Synth);
- carbonato básico de cobre (Qeel);
- lã de aço (Bombril®);
- perclorato de ferro(III) monoidratado (Aldrich);
- tiocianato de potássio (Synth);
- tiocianato de sódio (Synth);
- cianeto de potássio (Carlo Erba);
- azoteto de sódio (Synth);
- cianato de sódio (Acros);
- cloreto de tetrametilamônio (USB);
- hexacianoferrato(III) de potássio (Merck);
- hexacianoferrato(II) de potássio decaidratado (Merck);

- pentacianonitrosilferrato(II) de sódio monoidratado (Merck);
- persulfato de potássio (Reagen);
- etanol (F. Maia);
- metanol (F. Maia);
- acetonitrila (Synth);
- *N, N'*-dimetilformamida (Synth);
- éter etílico (F. Maia);
- acetona (Synth).

→ Perclorato de ferro(II) hexaidratado ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Tetraisotiocianatocobaltato(II) de tetrametilamônio ($[(\text{NH}_4)_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$) preparados de acordo com o procedimento de Ishiruji³⁴.

→ Perclorato de cobre(II) hexaidratado ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) preparado de acordo com o procedimento de Protasiewick³⁵.

→ Hexacianocobaltato(III) de potássio ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$) e tetracianoniquelato(II) de potássio ($\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$) preparado de acordo com o procedimento de Bigelow³⁶.

3.3. Análise instrumental

3.3.1. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) com a colaboração do Profº Dr. Henrique Eisi Toma.

3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

As análises foram realizadas num espectrofotômetro Bio-Rad Excalibur Series, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em KBr.

3.3.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos em solução foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV 2401-PC de feixe duplo, na região de 190 a 1100 nm. As amostras sólidas foram obtidas num espectrofotômetro HP 8452A dispersando-se o sólido em nujol entre duas placas de quartzo.

3.3.4 Difração de raios-X de monocristal

Os dados de difração de raios-X de monocristal foram obtidos num difratômetro detector de área Bruker APEX II CCD utilizando radiação Mo-K α monocromatizada com grafite ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) a 293 K, com a colaboração do Prof^o Dr. Manfredo Hörner, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.3.5 Modelagem molecular e Cálculos Semi-empíricos

A modelagem molecular e os cálculos semi-empíricos foram realizados utilizando-se o programa Hyperchem[®] 6.01 e 7.5, da Hypercube[®]. A modelagem molecular foi realizada utilizando-se o método MM+ com um gradiente de energia de 0,001 kcal/ \AA .mol. Os cálculos mecânico-quânticos semi-empíricos foram realizados utilizando-se o método ZINDO/S, com uma configuração de interação simplesmente-excitada (*singly excited*) utilizando o critério de 10 orbitais ocupados e 10 orbitais desocupados.

3.3.6. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos num potenciostato/galvanostato MQPG da Microquímica e no potenciostato/galvanostato PAR-273. A força iônica de 0,1 mol.L⁻¹ foi obtida utilizando-se hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆). Foram utilizados os seguintes eletrodos: platina (trabalho), Ag/AgCl/KCl 1 mol.L⁻¹ em H₂O e ouro com padrão interno ferroceno (referência) e espiral de platina (auxiliar).

3.3.7. Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética à temperatura ambiente foram obtidas utilizando uma microbalança magnética Johnson Matthey MKII, enquanto que as medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura e de magnetização em função do campo foram obtidas num magnetômetro SQUID da Quantum Design com campo de 1,0 T na faixa de 2,0 a 290 K, com a colaboração da Prof^a Dra. Maria das Graças Fialho Vaz, da Universidade Federal Fluminense (UFF-RJ). A correção para o diamagnetismo das amostras foi feita utilizando-se as constantes de Pascal.

3.3.8. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram obtidos num espectrômetro Bruker ESP300-E operando em banda X (9,5 GHz) com a colaboração do MsC. Heron Vrabel. As simulações dos espectros obtidos foram realizadas utilizando-se o programa SimFonia[®].

3.3.9. Espectroscopia Mössbauer

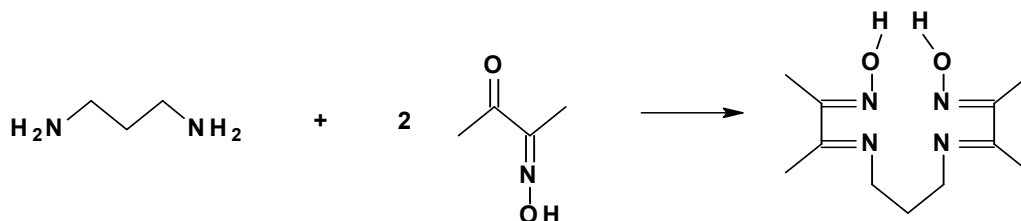
Os espectros de Mössbauer foram obtidos num equipamento ES-Technology MS105 com uma fonte de ⁵⁷Co numa matriz de ródio, utilizando ferro metálico a 298 K como referência. Os parâmetros foram obtidos considerando o modelo de linhas Lorentzianas. As análises foram realizadas com a colaboração do Dr. David Evans, do Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich, UK.

4. SÍNTESES

4.1. Ligante macrocíclico e complexos mononucleares

4.1.1. Ligante macrocíclico 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanona monoxima) – dohpn

O ligante macrocíclico foi sintetizado de acordo com o procedimento de Gagné³⁷ que é uma adaptação do procedimento original de Uhlig e Friedrich³⁸ (Esquema 6). Foram dissolvidos 10,0 g (98,9 mmol) de butanodionamonomoxima em 25 mL de etanol a quente e a seguir adicionados 4,2 mL (49,9 mmol) de 1,3-diaminopropano, aquecendo a 70°C por ~5 min. A solução foi filtrada ainda a quente para retirar algumas impurezas e resfriada a -20°C (freezer). A massa total de produto obtida foi de 6,63 g (27,6 mmol), com um rendimento de 55%.



ESQUEMA 6. Esquema de síntese do ligante macrocíclico dohpn.

4.1.2. Dicloro (3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonomoximato))cobalto(III) – $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$

Este complexo foi sintetizado de acordo com o procedimento de Costa, Mestroni e de Savorgnani²⁴. Foram dissolvidos 7,0 g (29,4 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em ~35 mL de água e 7,0 g (29,1 mmol) de dohpn em 120 mL de acetona. As duas soluções foram misturadas e a solução resultante oxidada ao ar por 4 h, quando então foi concentrada e levada à geladeira para precipitar o complexo. O sólido verde cristalino foi isolado por filtração,

lavado com 2 x 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo, resultando numa massa de 2,00 g (5,4 mmol, rendimento de 18%).

4.1.3. Bis(tiocianato)(κ -S) 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoximato) cobalto(III) – $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]^{39}$

Foi dissolvido 0,90 g (2,4 mmol) de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ em ~180 mL de uma mistura metanol-água (1:1 V/V). A seguir, foi adicionado 0,4 g (4,2 mmol) de KSCN, fazendo com que a solução mudasse de verde-amarronzada para marrom-avermelhada. Dentro de pouco tempo houve grande precipitação de um pó muito fino, de uma cor marrom-amarelada, sendo este retirado por filtração, lavado com 2 x 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo, obtendo uma massa de 1,0 g (2,38 mmol, rendimento de 99%).

4.1.4. Bis(tiocianato)(κ -N) 3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonamonoximato) cobalto(III) - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]^{39}$

Foi dissolvido 0,51 g (1,21 mmol) de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ em 70 mL de dmf, sendo esta solução colocada para aquecer sob refluxo a 130°C por 24 horas. A solução, que era marrom-amarelada brilhante, forneceu um sólido preto, muito pouco solúvel em dmf, ao contrário do material de partida que dissolvia-se com facilidade. A solução foi filtrada, o sólido foi lavado com 5 mL de dmf e secado sob vácuo, rendendo 0,42 g (0,86 mmol, rendimento de 71%) do isômero $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2] \cdot \text{dmf}$, possivelmente em alguma forma polimérica, devido à sua baixa solubilidade na maioria dos solventes.

4.1.5. Diciano (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonamonoximato))cobaltato(III) de potássio – $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]^{40}$ (dopn = diânion do ligante macrocíclico)

1,46 g (5,01 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 15 mL de água destilada, enquanto 1,80 g (7,49 mmol) de dohpn foi dissolvido em 100 mL de acetona. As duas

soluções foram unidas, sob agitação, rendendo uma cor vinho escura, sendo a solução desaerada com nitrogênio gasoso para evitar a oxidação do íon metálico. Em seguida, à mistura foi adicionada uma solução de 1,40 g (21,5 mmol) de KCN em 15 mL de água destilada, fazendo com que a solução passasse a exibir uma cor esverdeada, que, com a agitação, se tornou marrom. A solução foi concentrada sob vácuo e resfriada a 8°C, produzindo um sólido amarelo pálido que foi isolado por filtração, lavado com 3 x 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo, obtendo-se uma massa de 1,34 g (3,29 mmol, rendimento de 65,7%).

4.1.6. Diciano (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato))cobalto(III) – $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]^{40}$

O complexo pode ser obtido por duas maneiras: adicionando álcool etílico ao filtrado do complexo $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ e concentrando-o ao ar, onde pode se obter o complexo em sua forma cristalina com um rendimento de aproximadamente 90%.

4.1.7. Bisazoteto (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato))cobalto(III) – $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]^{41}$

Foram dissolvidos 0,51 g (1,4 mmol) de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ em ~100 mL de metanol e, à esta solução, adicionada sob agitação uma solução de 0,34 g (5,2 mmol) NaN_3 em 5 mL de água, de maneira que a coloração passou de verde-amarronzada para vermelha, prosseguindo a agitação por 3 horas. A solução foi concentrada sob vácuo até 20 mL, precipitando um sólido vermelho-escuro brilhante, sendo separado por filtração, lavado com 2 x 10 mL de éter etílico e seco sob vácuo, rendendo 0,35 g (0,91 mmol, rendimento de 65%).

4.1.8. Bis(cianato)(κ-N) (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato))cobalto(III) – $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$

Foi dissolvido 1,00 g (2,71 mmol) de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ em 120 mL de metanol e adicionada, sob agitação, uma solução de 0,48 g (7,4 mmol) de NaOCN em 20 mL de água, de maneira que a coloração passou de verde-amarronzado para um tom vermelho-tijolo, prosseguindo a agitação por 2 horas. A solução foi concentrada sob vácuo até um volume de 15 mL, resfriada a 5°C e no dia seguinte o sólido vermelho-tijolo foi isolado por filtração, lavado com 2 x 5 mL de água destilada gelada e seco sob vácuo, rendendo uma massa de 0,17 g (0,44 mmol, rendimento de 16%).

4.1.9. Perclorato de (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato)) bisacetoneitrila ferro(II) – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ ³⁵

Em atmosfera de argônio, 4,40 g (12 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a uma solução de 5,80 g (24 mmol) de dohpn em 200 mL de CH_3CN , fazendo com que a solução adquirisse instantaneamente uma coloração roxa muito intensa. A seguir, a solução foi concentrada até metade do seu volume, quando então foram adicionados 70 mL de éter etílico previamente desaerados, ocasionando a precipitação de grande quantidade de um sólido roxo-azulado, sendo separado por filtração, lavado com 2 x 10 mL de éter etílico e seco sob vácuo, rendendo uma massa de 4,30 g do complexo (9 mmol, rendimento de 75%).

4.1.10. Perclorato de (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato)) hidroximetanolferro(III) – $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{ClO}_4$

Foram dissolvidos 1,09 g (2,93 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de metanol e misturados a uma solução de 1,53 g (6,4 mmol) de dohpn também em 30 mL de metanol. A solução foi refluxada por 2 horas sob agitação, sem formação imediata de precipitado. A

solução resultante foi resfriada a 6°C por uma noite, havendo a formação de uma pequena quantidade de um sólido roxo. Foram adicionados 20 mL de hexano à solução, causando a precipitação do sólido roxo, que foi filtrado, lavado com 2 x 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo, rendendo 0,20 g. O filtrado foi concentrado até 20 mL, havendo mais formação de sólido, que após filtração, lavagem e secagem resultou numa massa de 0,15 g (0,63 mmol no total, rendimento de 21,5%).

4.1.11. Perclorato de (3,3'-(trimetilenodinitrilo) bis(2-butanonaminoximato))aquo cobre(II) – $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

O complexo foi preparado de acordo com Gagné³⁷. Foram dissolvidos 1,9 g (5,1 mmol) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de acetona a quente e adicionados a uma solução de 2,5 g (10,5 mmol) de dohpn em 60 mL de acetona a quente sob agitação. A solução foi resfriada a -20°C, ocasionando a precipitação de cristais marrom-avermelhados, sendo separados por filtração, lavados com 3 x 10 mL de éter etílico e secos sob vácuo, rendendo 2,0 g (4,8 mmol, rendimento de 93%).

4.2. Complexos polinucleares

4.2.1. $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$

Nesta síntese, 0,84 g (2,0 mmol) de $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ foi dissolvido em 100 mL de metanol e adicionado a uma solução de 0,30 g (1,0 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de metanol sob agitação, sendo a mistura refluxada por 2 horas. Ao final deste tempo, iniciou-se a precipitação de uma pequena quantidade de sólido marrom-amarelado. A solução foi resfriada a 6°C e após dois dias havia uma quantidade maior deste sólido, que foi isolado por filtração, lavado com 2 x 5 mL de éter etílico e seco sob vácuo, rendendo 0,36 g (0,57 mmol de $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$, rendimento de

28,5% em relação ao complexo de cobre). A solução filtrada foi concentrada sob vácuo até um volume de 10 mL e resfriada a 6°C. Após dois dias havia uma boa quantidade de um sólido arroxeadado na solução, que foi novamente filtrado, lavado e seco, rendendo 0,19 g (0,22 mmol de $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$, rendimento de 11% em relação ao complexo de cobre).

4.2.2. $\text{N}(\text{CH}_3)_4[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$

Para esta síntese, 0,67 g (1,6 mmol) de $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ foi dissolvido em 35 mL de CH_3CN , sendo adicionado 0,44 g (1,0 mmol) de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ em 20 mL de CH_3CN . A solução resultante foi colocada num béquer e deixada na capela para evaporar o solvente. No dia seguinte foram adicionados 15 mL de etanol, destacando um sólido cristalino verde-escuro. O sólido foi separado por filtração, lavado com 2 x 5 mL de etanol e secado sob vácuo, rendendo uma massa de 0,81 g de produto impuro, sendo recristalizado de diclorometano, obtendo uma massa de 0,47 g (0,7 mmol, rendimento de 70%).

4.2.3. $[(\text{CN})(\text{dopn})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})]$

Este complexo foi preparado pela reação entre uma solução de 0,43 g (1,0 mmol) de $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em 100 mL de metanol com 0,39 g (1,0 mmol) de $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ em 80 mL de metanol sob agitação, prevalecendo na solução resultante a cor mais intensa do complexo de cobre (vinho-escuro). A solução foi concentrada a vácuo até 15 mL, precipitando apenas um sólido branco indicativo do subproduto da reação (KClO_4). A solução filtrada foi transferida para um dessecador com NaOH , obtendo-se após dois dias um filme marrom-escuro sobre a placa, que, após ser raspado, rendeu uma massa de 0,17 g (0,26 mmol, rendimento de 26%).

4.2.4. $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$

A obtenção do complexo de ferro(III) binuclear foi realizada pela oxidação de uma solução de 0,20 g (0,42 mmol) de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ em 100 mL de CH_3CN pela passagem de uma corrente de ar por um período de 2 horas. Após este tempo, a solução, inicialmente roxo-escura exibiu uma cor verde-escura. A solução foi concentrada até o volume de 10 mL e o sólido precipitado pela adição de 20 mL de acetona. O produto foi filtrado, lavado com 5 mL de acetona e seco sob vácuo, rendendo 0,08 g (0,08 mmol, rendimento de 19%).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do ligante macrocíclico e dos complexos sintetizados

5.1.1. Análise elementar

Os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos sintetizados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Análise elementar dos complexos sintetizados.

Composto	% C		% H		% N	
	Calculado	Obtido	Calculado	Obtido	Calculado	Obtido
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	34,13	34,56	5,47	5,20	14,47	14,93
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$	37,68	37,69	4,62	4,57	20,28	19,83
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2] \cdot \text{dmf}$	39,42	39,80	5,38	4,94	20,11	19,43
$\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	38,39	38,15	4,96	4,81	20,68	19,95
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,40	42,26	5,75	4,99	22,82	22,58
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	31,58	31,98	5,54	4,40	33,48	34,11
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OCN})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	40,64	41,73	5,46	5,34	18,96	18,51
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})] \text{ClO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	33,00	32,54	5,77	4,52	12,83	13,27
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$	35,77	35,51	4,90	4,11	22,32	21,96
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	37,82	38,64	4,23	4,64	23,08	23,75
$\text{N}(\text{CH}_3)_4[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	34,15	34,66	4,68	3,97	18,86	17,96
$[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	43,02	42,35	5,87	5,77	20,99	19,97
$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	30,68	30,52	4,47	5,02	11,84	11,39

Apesar da maior oscilação nos teores de hidrogênio, o que é muito comum, os resultados apresentados estão coerentes com as fórmulas propostas para os compostos sintetizados, sendo um primeiro indicativo da constituição dos destes produtos.

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de infravermelho(IV) do ligante dohpn é apresentado na Figura 8, sendo atribuído na Tabela 2.

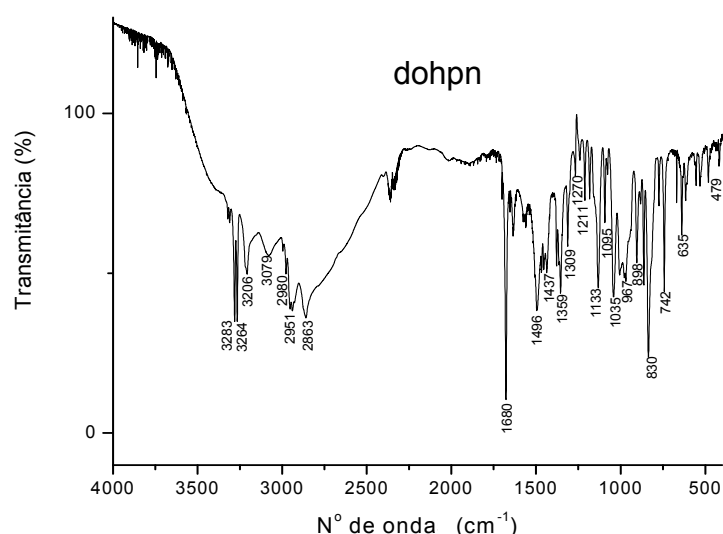


TABELA 2. Atribuição do espectro de IV do ligante dohpn.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
1680	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1496	$\delta(\text{C-H})$
1359	$\delta(\text{C-H}), \delta(\text{C-C})$
1211	$\delta(\text{C-H})$
1035	$\nu(\text{C-C})$
830	$\gamma(\text{C-H}) + \nu(\text{N-O})$
742	$\gamma(\text{C-C}), \gamma(\text{C-H})$

FIGURA 8. Espectro de IV do ligante dohpn.

A correlação entre as bandas do ligante macrocíclico e as bandas dos complexos mononucleares é apresentada na Tabela 3, que traz também as bandas características dos ligantes axiais e das ligações com o centro metálico.

Os complexos sintetizados apresentaram uma boa correlação com as bandas do ligante macrocíclico, sugerindo sua presença. São apresentadas também as relativas aos estiramentos dos ligantes axiais dos complexos mononucleares e dos ligantes-ponte dos complexos polinucleares, sugerindo também a sua coordenação. Para os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ foi observada

ainda uma banda em 1896 e 1900 cm^{-1} , respectivamente, referente ao estiramento ($\text{N}\equiv\text{O}$) do ligante nitrosil.

TABELA 3. Correlação das bandas do ligante dohpn e de seus complexos.

Complexo	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\gamma(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N}(\text{dohpn}))$
dohpn	1680 MF*	1359F	1035F	830MF	742F	-	-
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$	1620F	1348F	1040f	849f	695F	-	471F
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$	1610F	1349m	1081m	846m	697m	2104 MF	476F
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$	1652F	1390m	1063mf	800f	668f	2072 MF	472mf
$\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	1639 MF	1350m	1073f	869m	692m	2151m, 2132m	480m
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	1630 MF	1383F	1073f	873m	697m	2150m, 2133m	480f
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$	1621F	1350F	1080m	876F	702F	2027MF (N_3^-)	474F
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$	1655 MF	1355F	1073F	880m	697m	2234MF	470m
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1634F	1386 MF	enc.**	881mf	690f	2030f	507f
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$	1637F	1382m	enc.**	805f	685m	-	508m
$[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	1632F	1381F	enc.**	839f	688f	-	466m
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$	1636F	1383 MF	1087f	870mf	777f	2066F, 2146F	470m
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	1621 MF	1383 MF	1082m	838f	780mf	2134F, 2148MF	463m
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	1636F	1360f	1083m	840m	777f	2063F, 2090F	474f
$[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1629 MF	1383 MF	1086f	873f	765mf	2130MF	460m
$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	1632m	1380f	enc.**	873mf	777f	-	443f

* Legenda: MF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca; **banda encoberta pelo contra-íon perclorato.

A espectroscopia na região do infravermelho foi fundamental para a diferenciação entre os isômeros dos complexos com tiocianato e cianato. Como apresentado na Tabela

3, o complexo S-coordenado possui o estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em 2104 cm^{-1} , enquanto que o complexo N-coordenado o apresenta em 2072 cm^{-1} . De acordo com a literatura⁴², complexos com estiramento acima de 2100 cm^{-1} possuem ligação ao íon metálico pelo átomo de enxofre e abaixo deste valor ligação pelo nitrogênio. Para o ligante cianato, o valor limite é 2200 cm^{-1} . Acima deste apresenta-se o complexo N-coordenado e abaixo deste o complexo O-coordenado. Com base neste dado, conclui-se que o complexo obtido é N-coordenado.

O infravermelho também indicou um deslocamento de energia das bandas dos ligantes-ponte cianeto e tiocianato em relação aos materiais de partida (Figura 9). Esse deslocamento deve-se à diferença de ambiente entre um ligante terminal e um ligante em ponte, afetando o estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Quando o ligante está em ponte, o segundo íon metálico retira densidade eletrônica do ligante por meio de uma ligação σ , fazendo com que o átomo doador (N ou S) torne-se mais deficiente em elétrons, resultando num estiramento mais energético, que aparece em maiores números de onda. Este deslocamento pode ocasionar o desdobramento em mais bandas ou dar origem a bandas largas, contendo dois ou mais modos de estiramento, dependendo, basicamente, da simetria do sistema, do acoplamento do ligante em ponte com os dois íons metálicos, do grau de retrodoação- π entre os metais para o ligante em ponte em relação ao(s) ligante(s) terminal(is) e do grau de acoplamento eletrônico entre os metais⁴³. É importante observar que a presença de dois sinais de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ para os complexos de cobalto com o ligante macrocíclico, no entanto, não significa que eles estejam em ponte. De acordo com a simulação do espectro de infravermelho utilizando-se o programa Hyperchem[®], pelo método PM3, são observadas duas bandas devido ao acoplamento dos estiramentos de maneira simétrica, resultando na banda de maior energia, e anti-simétrica, resultando na banda de menor energia.

Os espectros de infravermelho para todos os compostos sintetizados encontram-se no Anexo I.

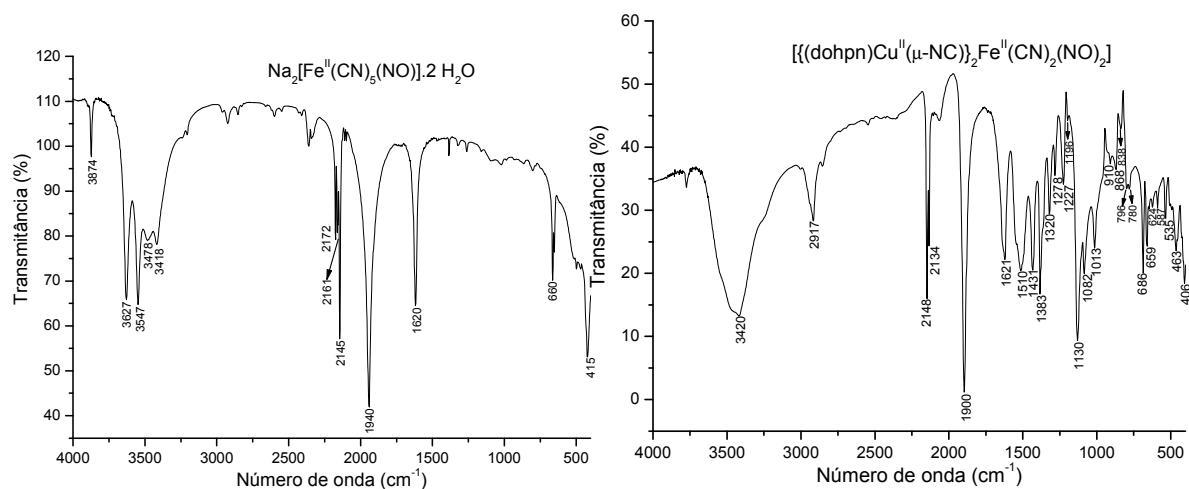


FIGURA 9. Espectro de infravermelho dos complexos $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

5.1.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Todos os complexos tiveram seus espectros eletrônicos registrados em solução, exceto para o composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2] \cdot \text{dmf}$. Devido à sua baixa solubilidade, foi obtido o espectro utilizando uma emulsão em nujol.

Para a série de complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{SCN}^-$, NCS^- , CN^- , N_3^- e OCN^-) observaram-se várias transições, cujas atribuições tentativas estão na Tabela 4. Todos os espectros foram obtidos em CH_3CN , exceto para o composto com cianeto, sendo feito em água.

As bandas ocorrem nas seguintes faixas: acima de 400 nm, 310-350 nm, 270-280 nm, 220-250 nm e 190-200 nm. A primeira região, de baixa absorvidade molar, é característica de transições de campo ligante. A segunda região foi atribuída como sendo transições de transferência de carga do íon metálico para o ligante macrocíclico (TCML), com absorvidades molares da ordem de $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A terceira região foi atribuída como transições de transferência de carga do ligante axial L para o centro metálico, com

absortividades da ordem de $10^3 - 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A quarta região envolve transições internas dos ligantes axiais e do macrocíclico, coerente com o espectro do ligante livre, que apresenta bandas em 240 e 270 nm, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A faixa de mais alta energia traz transições de transferência de carga do ligante macrocíclico para o íon metálico e transições internas do ligante macrocíclico, também de acordo com o espectro do ligante livre, que traz uma banda em 196 nm, atribuída a uma transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

TABELA 4. Atribuição tentativa das bandas observadas para a série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$.

L =	Atribuição tentativa ^a				
	d→d	dπCo→ π*dohpn	πL→ dπ*Co	πL→π*L + πdohpn →π*dohpn	σdohpn→dσ*Co + σdohpn→σ*dohpn
SCN⁻	612 (40), 494 (200)	334 (13400)	–	228 (13100)	–
NCS^{-b}	–	326	–	232	192
CN⁻	440 (90)	345 ^c	282 (2200)	234 (10300)	204 (24400)
N₃⁻	526 (620)	348 (15600)	268 (6700)	223 (22500)	199 (24500)
OCN⁻	483 (260)	394 (1150) e 313 (8200)	280 (1300)	242 (9400)	199 (14600)

^aValores de absorvidade molar entre parênteses ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

^bEspectro obtido no estado sólido

^cOmbro

O complexo $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ (Figura 10 (A)) apresentou um espectro em CH_3CN de perfil muito semelhante ao análogo protonado de Co^{III} , com atribuições semelhantes. Um ombro na região de 400 nm foi atribuído a uma transição de campo ligante, enquanto que a banda em 299 nm, de absorvidade molar $3300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, foi atribuída a uma transição $\pi\text{CN} \rightarrow d\pi^*\text{Co}$. A banda em 235 nm, de absorvidade molar $14800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, foi atribuída da mesma forma que o complexo protonado, como uma sobreposição de transições internas dos ligantes cianeto e macrocíclico dohpn. A banda

em 212 nm, de absorvidade molar $20100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi atribuída a uma transferência de carga do ligante macrocíclico para o íon Co^{III} e a uma transição interna do anel macrocíclico.

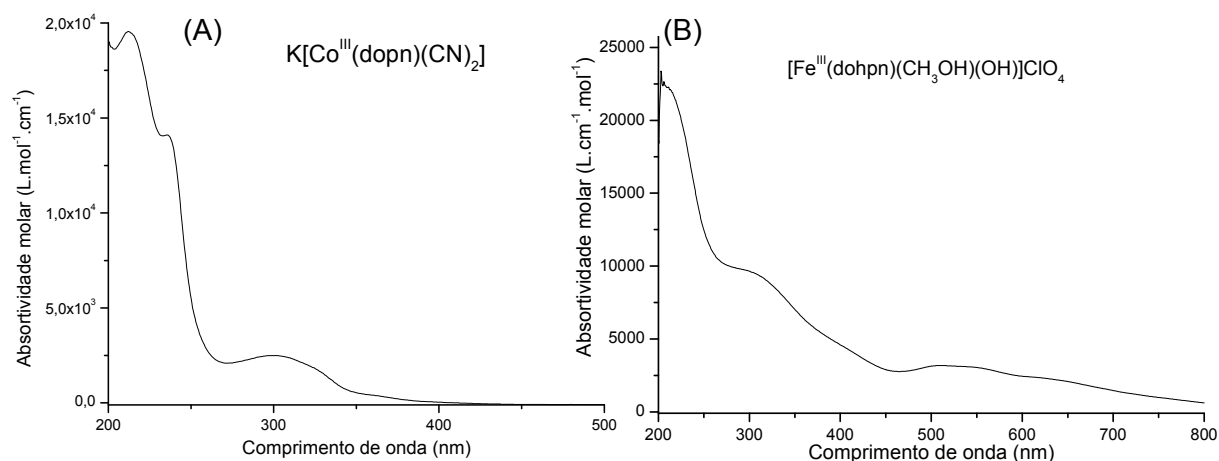


FIGURA 10. Espectro de UV-Vis dos complexos $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ (A) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (B).

Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (Figura 10 (B)) em CH_3OH foi observado um espectro de padrão bem diferente dos compostos de cobalto, exibindo seis bandas. As quatro primeiras, em 648, 544, 508 e 400 nm, com absorvidades molares de $1,6 \cdot 10^3$, $2,2 \cdot 10^3$, $2,3 \cdot 10^3$ e $4,0 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, foram atribuídas às transições $\pi\text{O} \rightarrow d\pi\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\pi\text{dohpn} \rightarrow d\pi\text{Fe}^{\text{III}}$. As duas bandas mais energéticas foram atribuídas de maneira semelhante aos complexos de cobalto(III). A banda em 305 nm, de absorvidade molar $8,1 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi atribuída a uma transição de transferência de carga do íon metálico para o ligante dohpn, $d\pi\text{Fe} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$. A banda em 213 nm, de absorvidade molar $2,2 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi atribuída a uma transição interna do ligante macrocíclico e a uma transferência de carga do ligante dohpn para o íon Fe^{III} , $\sigma\text{dohpn} \rightarrow d\sigma^*\text{Fe}$.

Para os complexos polinucleares, todos os espectros foram obtidos em metanol, exceto para o composto $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, que foi realizado em

CH₃CN. A Tabela 5 traz a atribuição tentativa do espectro destes compostos, enquanto que a Figura 11 traz o espectro do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$

TABELA 5. Atribuição tentativa do espectro eletrônico dos complexos polinucleares.

Complexo	Atribuição tentativa ^a				
	d→d	$d\pi\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{dohpn} + d\pi\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$	$\pi\text{dohpn} \rightarrow \pi^*\text{dohpn} + \pi\text{LP}^b \rightarrow \pi^*\text{LP}^b$	$\pi\text{dohpn} \rightarrow \pi^*\text{dohpn} + d\pi\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{LP}^b \pi\text{LP} \rightarrow d\pi^*\text{Co}^{\text{III}}$	$\sigma\text{dohpn} \rightarrow \sigma^*\text{dohpn} + d\pi\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{CN}^-$
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$	480 (560)	–	270 (8800)	232 (24100)	205 (20200)
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	500 (400)	–	256 (43300)	242 (43500)	203 (27000)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	624 (500), 586 (300)	316 (4900)	278 (4400)	228 (14400), 216 (13000)	–
$[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})]$	–	356 (2800), 314 (7000)	272 (10000)	234 (37300), 210 (40200)	204 ^c

^aAbsortividade molar entre parênteses ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

^bLP = ligante-ponte (CN^- ou SCN^-)

^cOmbro

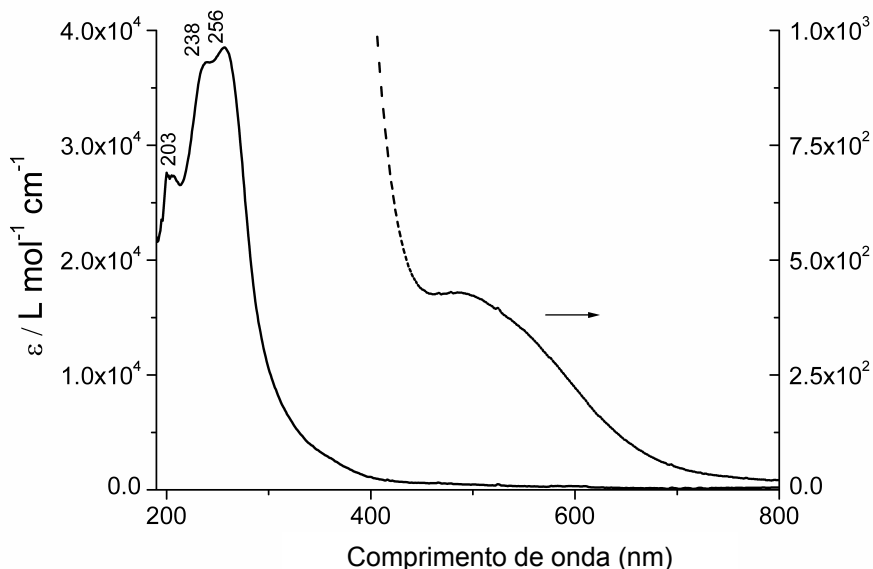


FIGURA 11. Espectro de UV-Vis do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

As transições observadas foram divididas em cinco grupos, de acordo com as semelhanças encontradas. O primeiro grupo traz transições centradas nos íons metálicos,

acima de 400 nm. Os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$, $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ apresentaram bandas na região do visível na faixa de 480 – 586 nm, sendo atribuídas à contribuição de três transições de campo ligante centradas no íon Cu^{II} : $z^2 \rightarrow x^2-y^2$, $xy \rightarrow x^2-y^2$ e $(xz, yz) \rightarrow x^2-y^2$ ²⁸. O complexo com ponte tiocianato apresentou ainda uma banda em 624 nm, sendo atribuída tentativamente a uma transição d-d do íon Co^{II} .

O segundo bloco de bandas foi atribuído a transições de transferência de carga dos íons cobre (II) e cobalto(III) para o ligante dohpn. Por comparação, as bandas em 316 e 314 nm foram atribuídas à transição $d\pi\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ e a banda em 356 nm, que só aparece para o complexo $[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ foi atribuída à transição $d\pi\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$. As bandas em 356, 314 e 272 nm não foram observadas no complexo de partida de cobalto(III) (Figura 10 (A)), provavelmente pelo fato de se encontrarem sobrepostas, sendo observada apenas uma banda larga com centro em 299 nm.

O terceiro bloco de bandas observado foi atribuído a transições internas do ligante macrocíclico e dos ligantes-pontes. O espectro do ligante macrocíclico reforça esta atribuição por apresentar, em metanol, uma banda em 270 nm, próxima em energia das apresentadas nos complexos. Para os complexos com nitroprussiato e dinitrosiltetracianoferrato(II), as bandas têm energia semelhante à banda do complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, em 272 nm. Sendo assim, estas transições podem ser atribuídas tentativamente também a uma transição interna do ligante cianeto.

O quarto bloco de bandas remete à uma transição interna do ligante dohpn, observada em 240 nm. Esta banda se apresenta para os quatro complexos da Tabela 5. Os complexos binucleares que contém o íon cobalto(II) apresentaram bandas na faixa entre 210-216 nm, que foram atribuídas a transições de transferência de carga do íon Co^{II} para os ligantes-ponte cianeto e tiocianato.

O último bloco de bandas foi atribuído a transições internas de alta energia do ligante macrocíclico, do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, enquanto que, para os cianocomplexos de ferro(II), esta banda também pode ser atribuída a uma transferência de carga do íon Fe^{II} para o ligante cianeto.

Já o complexo binuclear $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$ apresentou um espectro eletrônico de perfil semelhante ao complexo mononuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$, exibindo sete bandas, que foram divididas em dois blocos. O primeiro bloco compreende as bandas em 656, 548, 492 e 366 nm, com absorvidades molares de 6.10^2 , 8.10^2 , $1,3.10^3$ e $5,5.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivamente. As duas bandas acima de 500 nm foram atribuídas a transições $d \rightarrow d$ dos íons ferro(III), enquanto que as duas bandas abaixo desta faixa foram atribuídas às transições $\pi\text{O} \rightarrow d\pi^*\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\pi\text{dohpn} \rightarrow d\pi^*\text{Fe}^{\text{III}}$. O segundo bloco corresponde às bandas em 278, 225 e 193 nm, com absorvidades molares de $1,1.10^3$, $1,9.10^3$ e $2,2.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A primeira banda foi atribuída tentativamente à transição $\pi\text{H}_2\text{O} \rightarrow d\pi^*\text{Fe}^{\text{III}}$, enquanto que as duas bandas mais energéticas foram atribuídas de maneira semelhante aos complexos de cobalto(III) e ferro(III) mononuclear. A banda em 225 nm foi atribuída à transição $\pi\text{dohpn} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ e a banda em 193 nm foi atribuída às transições $\sigma\text{dohpn} \rightarrow d\sigma^*\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\sigma\text{dohpn} \rightarrow \sigma^*\text{dohpn}$.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para todos os compostos encontram-se no Anexo II.

5.1.3.1. Atribuição do espectro eletrônico com base em cálculos mecânico-quânticos

A atribuição do espectro eletrônico para os complexos de cobalto(III) com tiocianato, cianeto, azoteto e cianato foram feitas com auxílio de cálculos semi-empíricos pelo método ZINDO/S⁴⁴ utilizando o programa Hyperchem® 6.01 e 7.5, da Hypercube. Para isto, todos os complexos foram considerados spin-baixo ($2S + 1 = 1$), sendo utilizada a aproximação de Hartree-Fock (RHF).

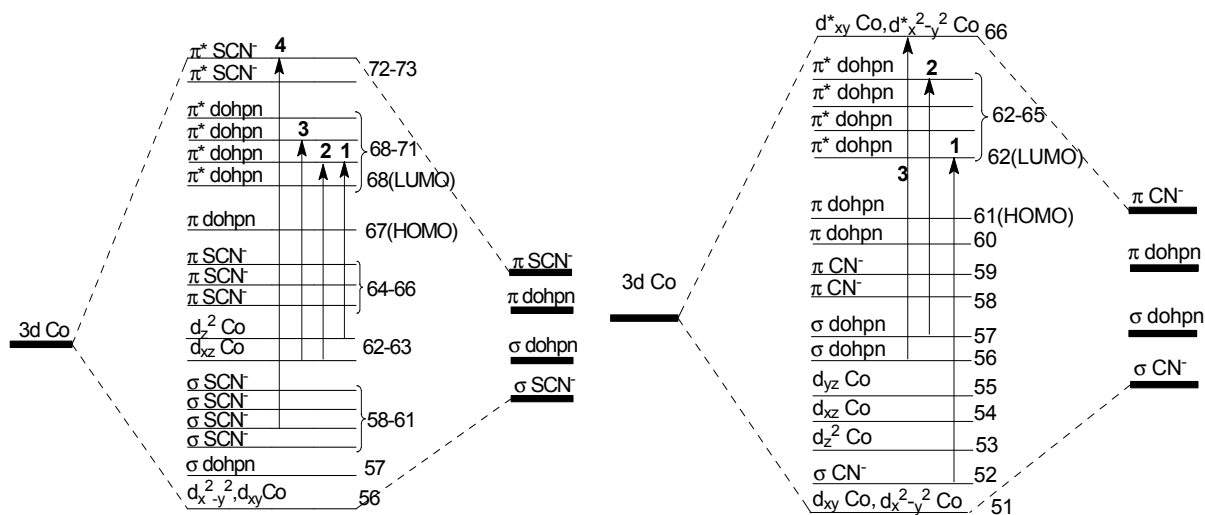
Para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ foram obtidos espectros simulados para uma configuração com 134 elétrons e 120 orbitais, sendo os melhores resultados obtidos com os fatores de sobreposição orbital $\sigma-\sigma = 1,267$ para todos e $\pi-\pi = 0,260$, $0,550$ e $0,540$, respectivamente. Para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ a simulação foi realizada para uma configuração contendo 122 elétrons e 112 orbitais, com os fatores $\sigma-\sigma = 1,267$ e $\pi-\pi = 0,550$.

Com os parâmetros citados, foi obtida a Tabela 6 com a composição dos orbitais moleculares (OM) para os complexos, a partir da qual foram construídos os diagramas de orbitais moleculares apresentados nos Esquemas 7 e 8. Os valores destacados na tabela representam o maior componente do orbital molecular.

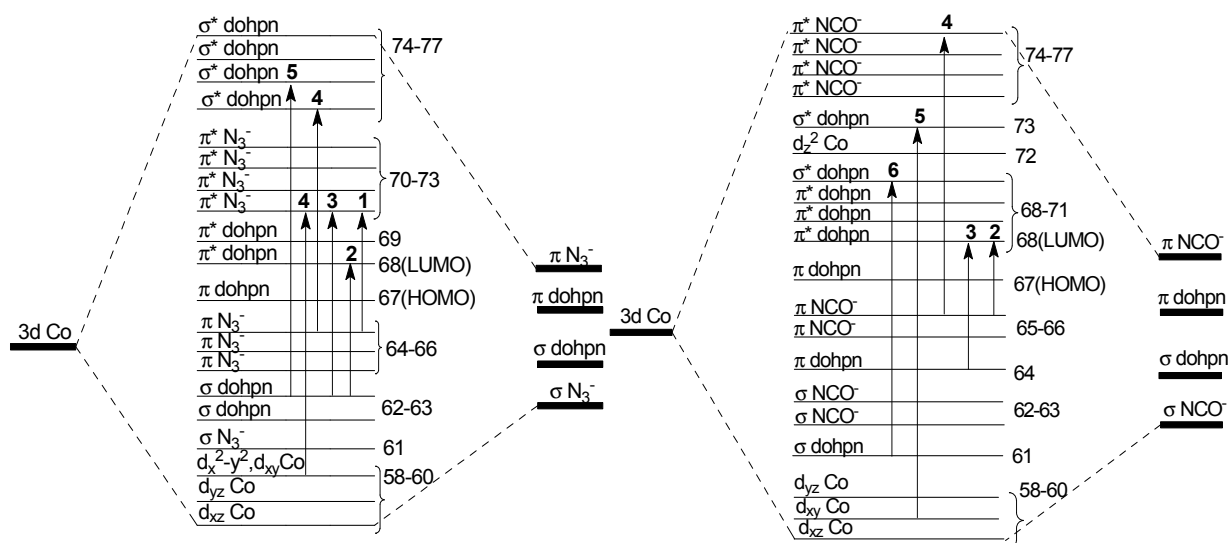
TABELA 6. Composição dos orbitais moleculares (OM) para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$, $\text{L} = \text{SCN}^-$, CN^- , N_3^- e NCO^- .

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$					$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$				
OM	Energia (u.a.) ^a	%Co	%dohpn	%SCN	OM	Energia (u.a.) ^a	%Co	%dohpn	%CN
56	-0,40349	67,85	28,72	3,43	52	-0,41648	21,77	6,32	71,91
57	-0,40242	17,29	79,05	3,66	53	-0,4100	19,32	27,83	52,84
58	-0,38441	6,29	4,22	89,49	54	-0,39191	35,92	36,96	27,13
59	-0,3812	7,08	4,63	89,49	55	-0,36082	24,09	49,01	26,90
60	-0,37279	6,68	14,01	79,31	56	-0,35409	1,65	94,83	3,52
61	-0,36656	6,59	12,13	81,28	57	-0,34527	2,61	50,13	47,27
62	-0,35388	35,88	25,27	38,85	58	-0,32058	8,65	31,17	60,18
63	-0,34905	22,38	18,27	59,35	59	-0,31894	8,68	9,86	81,46
64	-0,34768	11,54	31,60	56,86	60	-0,31654	9,27	61,38	29,35
65	-0,34206	10,77	37,39	51,84	61	-0,28077	8,56	48,56	42,89
66	-0,33974	6,58	36,94	56,48	HOMO ↑				
67	-0,26888	0,61	97,47	1,92	LUMO ↓				
HOMO ↑					62	-0,12327	6,59	79,49	13,91
LUMO ↓					63	-0,09694	5,79	83,94	10,27
68	-0,12061	0,85	95,89	3,26	64	-0,05459	0,41	98,96	0,62
69	-0,11889	16,00	83,91	0,00	65	-0,03776	0,65	99,25	0,11
70	-0,04961	0,21	99,66	0,00	66	0,01573	56,16	40,80	3,05
71	-0,04511	0,55	99,39	0,00					
72	-0,01146	13,56	3,06	83,38					
73	-0,00939	0,00	0,22	99,77					
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$					$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$				
OM	Energia (u.a.) ^a	%Co	%dohpn	%N ₃	OM	Energia (u.a.) ^a	%Co	%dohpn	%NCO
58	-0,39486	35,17	52,16	12,67	58	-0,4221	32,70	41,85	25,45
59	-0,37823	38,22	29,71	32,07	59	-0,4127	80,47	14,79	4,74
60	-0,37411	86,08	13,22	0,70	60	-0,4061	46,36	33,91	19,73
61	-0,35712	22,78	13,47	63,75	61	-0,3593	1,46	93,34	5,20
62	-0,33857	1,60	95,06	3,34	62	-0,3568	0,25	6,74	93,01
63	-0,32691	15,08	60,95	23,97	63	-0,3544	1,01	10,33	88,67
64	-0,32335	4,16	23,03	72,80	64	-0,3527	8,78	80,72	10,50
65	-0,30479	17,74	4,97	77,29	65	-0,3391	24,56	1,25	74,19
66	-0,30348	21,98	3,48	74,54	66	-0,3384	18,38	4,20	77,42
67	-0,23907	0,97	98,91	0,12	67	-0,2597	0,97	98,94	0,09
HOMO ↑					HOMO ↑				
LUMO ↓					LUMO ↓				
68	-0,061	0,11	94,51	5,38	68	-0,0865	0,04	97,67	2,28
69	-0,04976	7,19	92,39	0,42	69	-0,0746	5,82	94,02	0,17
70	-0,00372	13,75	3,58	82,66	70	0,0134	0,12	99,82	0,06
71	0,02307	0,73	7,51	91,76	71	0,0154	1,05	97,58	1,37
72	0,02437	1,06	2,36	96,58	72	0,0255	53,50	16,72	29,78
73	0,02768	0,72	3,71	95,58	73	0,0333	43,31	56,61	0,09
74	0,037	0,21	93,77	6,02	74	0,0469	0,49	6,57	92,93
75	0,03973	0,47	94,12	5,41	75	0,0478	0,17	1,53	98,30
76	0,06268	32,76	67,23	0,01	76	0,053	1,00	0,41	98,60
77	0,0798	0,73	98,72	0,56	77	0,0532	0,94	1,60	97,47

^aUnidades atômicas



ESQUEMA 7. Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos [Co^{III}(dohpn)(SCN)₂] e [Co^{III}(dohpn)(CN)₂].



ESQUEMA 8. Diagrama de orbitais moleculares (OM) para os complexos [Co^{III}(dohpn)(N₃)₂] e [Co^{III}(dohpn)(NCO)₂].

Com base nos Esquemas 7 e 8 construídos a partir da Tabela 6, pode-se fazer uma atribuição do espectro eletrônico experimental e compará-lo com o espectro eletrônico gerado pelos cálculos semi-empíricos. Os espectros experimental e teórico para os complexos com tiocianato, cianeto, azoteto e cianato são apresentados nas Figuras 12 e 13.

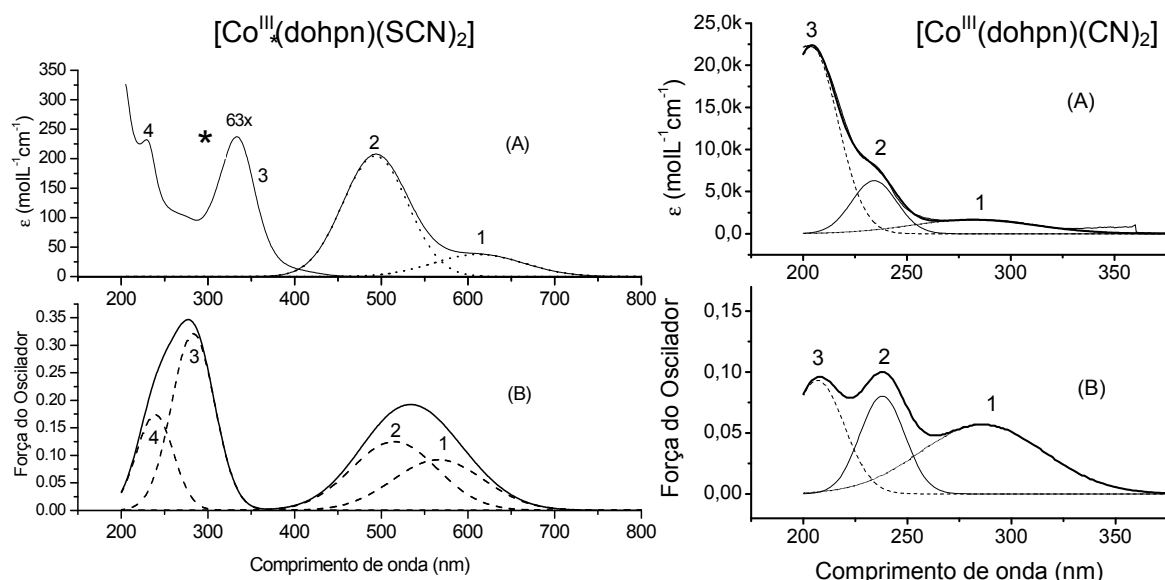


FIGURA 12. Espectros experimental (A) e teórico (B) obtido para os complexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$. A linha sólida apresenta a somatória das bandas, que, no espectro experimental, foram deconvoluídas em bigaussianas. *Bandas 3 e 4 reduzidas 63x

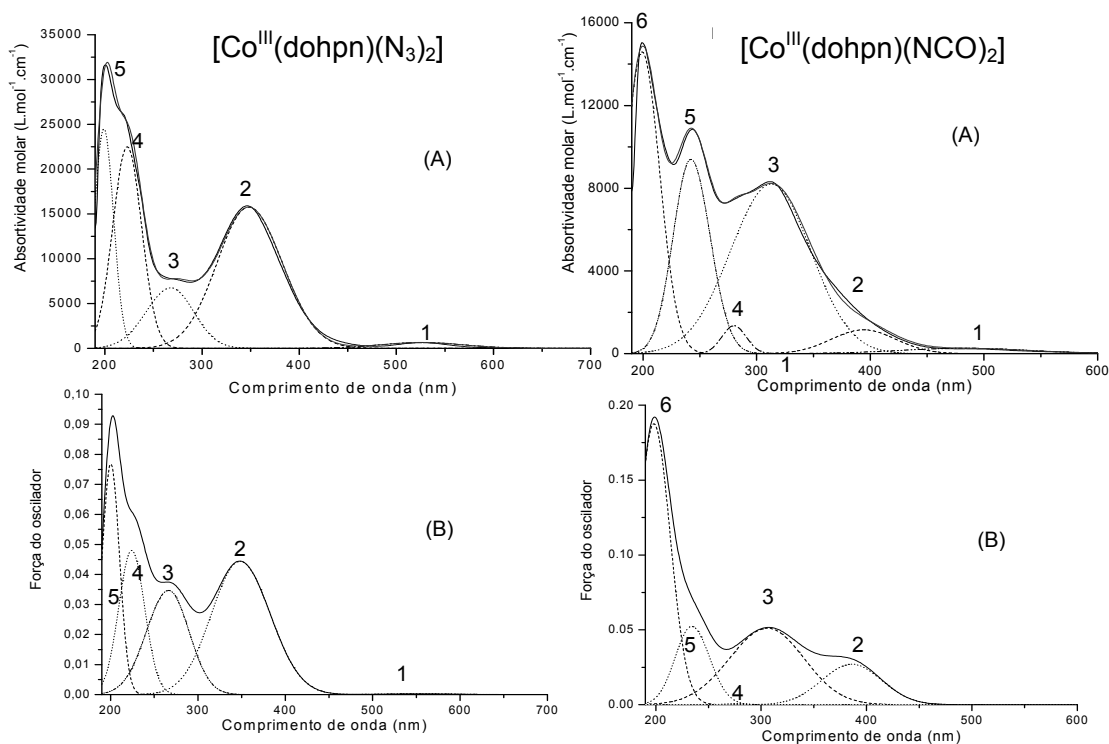


FIGURA 13. Espectros experimental (A) e teórico (B) obtido para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$. A linha sólida apresenta a somatória das bandas, que, no espectro experimental, foram deconvoluídas em bigaussianas. (A banda 1 para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ não foi observada na simulação e a banda 4 tem intensidade muito baixa de acordo com a simulação)

Considerando o Esquema 7, as transições observadas para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ podem ser atribuídas da seguinte maneira: bandas 1 e 2 em 612 nm ($\epsilon = 40 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 494 nm ($\epsilon = 2.10^2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): transições $(d_x^2 - y^2, d_{xy}) \rightarrow d_z^2$ (63→69) e $(d_x^2 - y^2, d_{xy}) \rightarrow d_{yz}$ (62→69), respectivamente; bandas 3 e 4 em 334 nm ($\epsilon = 1,3.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 228 nm ($\epsilon = 1,3.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): transições $d_{xz}\text{Co} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (62→70) e $\pi\text{SCN} \rightarrow \pi^*\text{SCN}$ (58→73), respectivamente. Para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$, foi feita a seguinte atribuição: bandas 1, 2 e 3 em 282 ($\epsilon = 2,2.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 234 ($\epsilon = 1,0.10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 204 ($\epsilon = 2,4.10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) nm: transições $\sigma\text{CN} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (52→62), $\pi\text{dohpn} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (57→65) e $\sigma\text{dohpn} \rightarrow d\sigma^*\text{Co}$ (56→66), respectivamente; a banda 4 não foi observada no espectro teórico devido à sua baixa intensidade e energia e foi atribuída tentativamente como uma transição de campo ligante, 54-55→66.

A partir do Esquema 8, foi feita a atribuição do espectro eletrônico do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$; a banda 1 em 526 nm ($\epsilon = 6.10^2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) foi atribuída a uma transição de campo ligante $d_{xz} \rightarrow d_z^2$ (66→70), enquanto que a banda 2, em 348 nm ($\epsilon = 1,6.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), foi atribuída a uma transição de transferência de carga $(d_{xz}, d_{yz})\text{Co} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (63→68). A banda 3, em 268 nm ($\epsilon = 6,8.10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), foi atribuída, de acordo com os cálculos, como uma transição de transferência de carga do ligante dohpn para o íon metálico, numa transição $\pi\text{dohpn} \rightarrow d_z^2\text{Co}$ (63→70). Finalmente, a banda em 223 nm ($\epsilon = 2,3.10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) foi atribuída às transições $\pi\text{N}_3 \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (66→74) e $(d_x^2 - y^2, d_{xy})\text{Co} \rightarrow \pi^*\text{N}_3$ (60→70), enquanto que a banda em 199 nm ($\epsilon = 2,5.10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) foi atribuída a uma transição interna do ligante macrocíclico $\sigma\text{dohpn} \rightarrow \sigma^*\text{dohpn}$ (63→75).

Para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$, a banda 1, em 483 nm ($\epsilon = 2,6.10^2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) não foi observada no espectro teórico devido à sua baixa intensidade, sendo atribuída tentativamente como uma transição de campo ligante $(d_{xz}) \rightarrow (d_z^2)$ (65→72). A

banda 2, em 394 nm ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), foi atribuída a uma transição $\pi\text{NCO} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (66 \rightarrow 68). A banda 3, em 313 nm ($\epsilon = 8,2 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), e a banda 4, em 280 nm ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) foram atribuídas a transições internas dos ligantes macrocíclico e cianato, respectivamente, $\pi\text{dohpn} \rightarrow \pi^*\text{dohpn}$ (64 \rightarrow 68) e $\pi\text{NCO} \rightarrow \pi^*\text{NCO}$ (63 \rightarrow 75). A banda 5, em 242 nm ($\epsilon = 9,4 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), foi atribuída a uma transição de transferência de carga metal-ligante ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}$)Co \rightarrow $\pi^*\text{dohpn}$ (59 \rightarrow 73), algo que também parece incoerente quando se observa o alto estado de oxidação do íon metálico. No entanto, o orbital de partida possui densidade eletrônica e o orbital de chegada pode acomodar esta densidade eletrônica, respeitando-se as considerações de simetria. A última banda observada, em 199 nm ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), foi atribuída à transição $\sigma\text{dohpn} \rightarrow \sigma^*\text{dohpn}$ (61 \rightarrow 71).

A Tabela 7 traz uma comparação entre a posição das bandas e intensidade experimentais e os valores obtidos pelos cálculos.

Comparando todos os valores experimentais e teóricos, é possível observar uma correlação satisfatória entre grande parte dos dados experimentais e os dados fornecidos pelos cálculos. Deve-se salientar a boa concordância entre as posições das bandas para os complexos com cianeto, azoteto e cianato, mas, ao mesmo tempo, não se pode fechar os olhos para o não aparecimento das bandas d-d para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$.

TABELA 7. Comparação entre os espectros experimentais e teóricos da série de complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$, $\text{L} = \text{SCN}^-$, CN^- , N_3^- , NCO^- .

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$		$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$	
Experimental (nm) ^a	Teórico ZINDO/S (nm) ^b	Experimental (nm) ^a	Teórico ZINDO/S (nm) ^b
612 (1,59)	566 (0,092)	440 (1,95)	não observada
494 (2,32)	515 (0,125)	282 (3,34)	286 (0,057)
334 (4,13)	283 (0,321)	234 (4,01)	238 (0,080)
228 (4,12)	239 (0,174)	204 (4,39)	207 (0,093)

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$		$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$	
Experimental (nm) ^a	Teórico ZINDO/S (nm) ^b	Experimental (nm) ^a	Teórico ZINDO/S (nm) ^b
526 (2,79)	553 (0,0003)	483 (2,41)	não observada
348 (4,19)	348 (0,044)	394 (3,06)	386 (0,027)
268 (3,83)	266 (0,035)	313 (3,91)	306 (0,051)
223 (4,35)	224 (0,048)	280 (3,13)	276 (0,001)
199 (4,39)	200 (0,077)	242 (3,97)	234 (0,052)
		199 (4,16)	198 (0,188)

^alog ϵ entre parênteses; ^bforça do oscilador entre parênteses.

5.1.4. Estrutura cristalina e estruturas otimizadas por cálculos mecânico-quânticos

Dos complexos mononucleares sintetizados, foram obtidos cristais susceptíveis à difração de raios-X apenas para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$. Desta maneira, foi obtida a geometria otimizada pelo método MM+ (Molecular Mechanics) do programa Hyperchem® 7.5, da Hypercube, para todos os complexos.

A estrutura cristalina do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ ⁴⁵ apresenta um sistema monoclinico, num grupo espacial $P2_1$ (n° 4), com os seguintes parâmetros de célula unitária: $a = 7,4632(2)$ Å, $b = 13,9015(4)$ Å, $c = 7,9286(2)$ Å, $\beta = 101,6420(10)^\circ$, $Z = 2$ e R

= 0,0223. Comparando a estrutura otimizada para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e sua estrutura cristalina (Figura 14), observa-se uma boa correlação entre as distâncias e os ângulos de ligação, de acordo com o apresentado na Tabela 8.

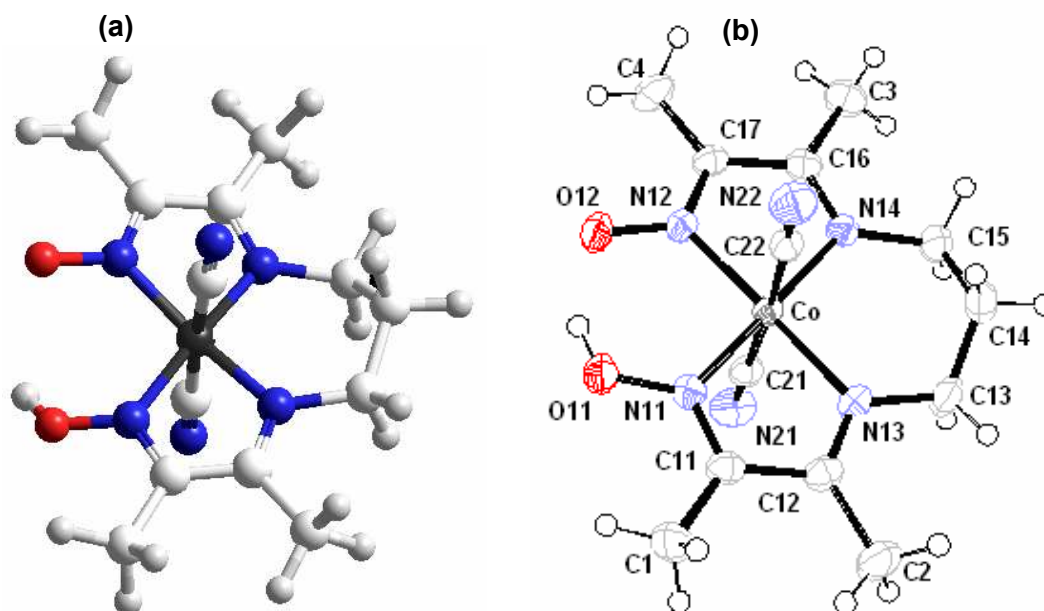


FIGURA 14. Geometria otimizada (a) e estrutura cristalina (b) para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ (há uma molécula de água de cristalização não apresentada na estrutura cristalina).

Os quatro nitrogênios do anel macrocíclico são aproximadamente planares, com um desvio obtido a partir dos mínimos quadrados de 0,0215 Å. As distâncias de ligação Co-N no ligante dohpn são muito próximas, sendo as ligações com nitrogênios oxímicos (N11 e N12) mais curtas que as ligações com nitrogênios imínicos (N13 e N14). Os ligantes cianeto apresentam-se perpendiculares ao plano do ligante macrocíclico, com um ângulo da ligação Co-C21-N21 igual a 178,1 Å. As ligações Co-C tem comprimentos próximos às dos nitrogênios do ligante dohpn, o que confere uma geometria octaédrica ao complexo, com uma distorção tetragonal muito pequena.

TABELA 8. Comparação entre as distâncias e os ângulos de ligação teórico e experimental.

	<i>Estrutura otimizada</i>	<i>Estrutura cristalina</i>		<i>Estrutura otimizada</i>	<i>Estrutura cristalina</i>
Ligação	Distância (Å)		Ligação	Ângulo (°)	
Co-C21	1,8746	1,915(2)	C21-Co-C22	176,62	177,75(12)
Co-C22	1,8764	1,910(2)	N11-Co-N12	102,92	97,53(8)
Co-N11	1,8681	1,8971(18)	N11-Co-N13	79,085	81,27(8)
Co-N13	1,8677	1,9220(17)	N11-Co-C21	86,94	90,49(9)
C21-N21	1,1577	1,144(3)	Co-C21-N21	179,55	178,1(2)

A estrutura otimizada é muito semelhante à estrutura cristalina, pois gera a mesma geometria octaédrica e a mesma distorção tetragonal. Como pode ser observado na Tabela 8, a distância de ligação Co-C é um pouco maior que a média das ligações Co-N, tanto para a estrutura cristalina quanto para a estrutura otimizada. Além disso, as duas estruturas mostraram que o ângulo N11-Co-N12 é maior do que o ângulo N11-Co-N13, indicando a tensão do anel de cinco membros (N11-Co-N13-C12-C11) frente ao anel de seis membros (N11-Co-N12-O12-H-O11) com boa concordância.

As estruturas otimizadas para os outros complexos mononucleares são apresentadas nas Figuras de 15 a 17, enquanto que a Tabela 9 traz algumas distâncias e ângulos de ligação.

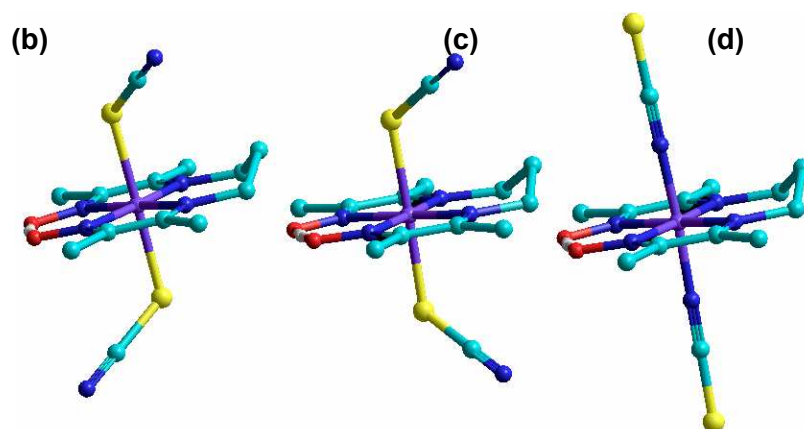


FIGURA 15. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ (b e c) e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ (d) (os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza).

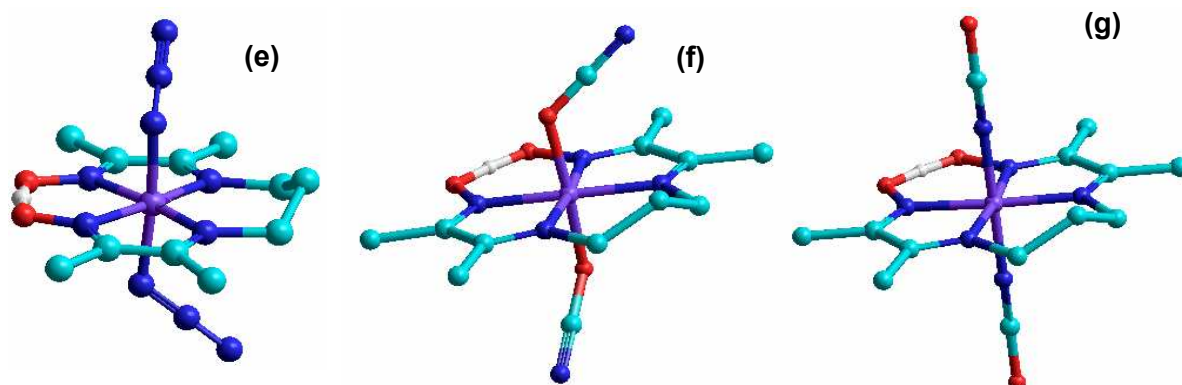


FIGURA 16. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ (e), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OCN})_2]$ (f) e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ (g) (os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza).

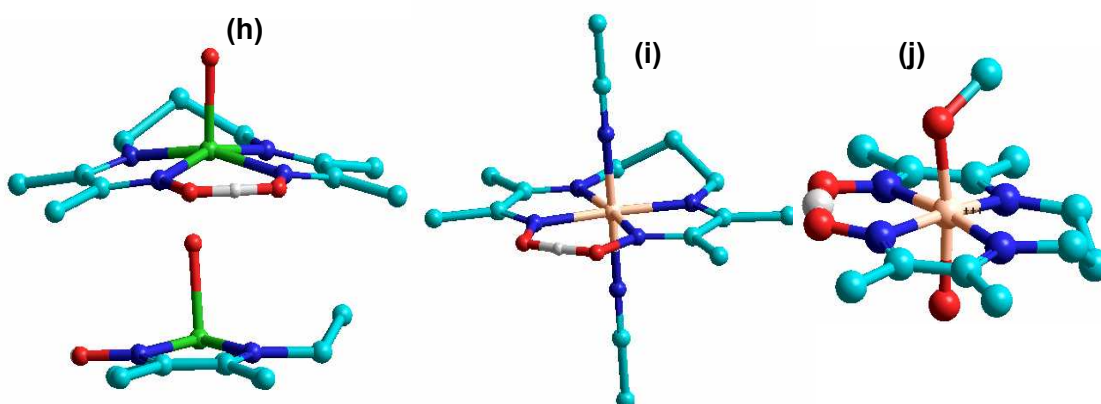


FIGURA 17. Geometrias otimizadas para os complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (h), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ (i) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (j) (os átomos de hidrogênio foram omitidos por clareza; o complexo de cobre é apresentado duas vezes em perspectivas diferentes na estrutura (h)).

TABELA 9. Distâncias e ângulos de ligação da estrutura otimizada para a série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$.

Complexo	Co-L (Å)	Co-N11(Å)	Co-N12(Å)	Co-N13(Å)	Co-N14(Å)	C≡N(Å)
L = CN^- (a)	1,875	1,851	1,851	1,846	1,846	1,1576
L = SCN^- (trans) (b)	2,272	1,852	1,853	1,849	1,849	1,1578
L = SCN^- (cis) (c)	2,273	1,852	1,852	1,849	1,848	1,1578
L = NCS^- (d)	1,834	1,853	1,853	1,852	1,852	1,1584
L = N_3^- (e)	1,862	1,854	1,852	1,849	1,848	1,112- 1,171 ^a
L = OCN^- (f)	1,803	1,851	1,851	1,847	1,847	1,1578
L = NCO^- (g)	1,834	1,853	1,853	1,852	1,852	1,1586
L = F^-	1,897	1,851	1,850	1,845	1,846	-
L = Cl^-	2,186	1,854	1,854	1,851	1,851	-
L = Br^-	2,342	1,855	1,855	1,852	1,852	-
L = I^-	2,511	1,850	1,850	1,845	1,845	-
Complexo	L-Co-L (°)	Co-L-L' (°) ^b	N11-Co-N12 (°)	N11-Co-N13 (°)	N11-Co-N14 (°)	N11-Co-L (°)
L = CN^- (a)	176,62	179,64	102,92	79,08	171,67	94,37
L = SCN^- (trans) (b)	178,60	118,60 – 118,91	93,08	80,31	173,37	89,96
L = SCN^- (cis) (c)	178,42	118,74 – 119,03	93,06	80,30	173,38	89,90
L = NCS^- (d)	176,90	179,61	93,15	80,06	173,21	89,38
L = N_3^- (e)	172,90	122,51	92,99	80,22	173,22	86,61
L = OCN^- (f)	179,47	121,86	92,95	80,34	173,28	86,43
L = NCO^- (g)	176,67	179,65	93,16	80,06	173,21	89,31
L = F^-	179,24	-	92,68	80,32	172,96	89,71
L = Cl^-	179,43	-	93,04	80,20	173,22	89,26
L = Br^-	178,69	-	93,08	80,22	173,29	89,01
L = I^-	178,60	-	92,70	80,39	173,05	88,80

^aLigações entre os nitrogênios do ligante N_3^- ; ^bPor exemplo, Co–C–N para L = CN

Primeiramente, é interessante observar que o programa otimizou a estrutura de duas possíveis conformações para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$. As energias calculadas para cada espécie estão apresentadas na Tabela 10. A pequena diferença de energia entre os confôrmeros não nos permite afirmar qual espécie foi isolada nas condições de síntese, ou se foi isolada uma mistura destas espécies. Além disso, chama a atenção a semelhança entre os complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OCN})_2]$ (estruturas (b), (e) e (f)), onde o ângulo da ligação Co–L–L' foge bastante da linearidade (Tabela 9), enquanto que os isômeros isotiocianato e isocianato (estruturas (d) e (g)) os ligantes axiais apontam para o plano do anel macrocíclico. Outro ponto que ficou claro nas estruturas otimizadas foi o aumento da distância de ligação Co–L à medida que o átomo doador aumenta de raio. Comparando o ligante SCN^- ao ligante OCN^- , há uma diferença de 0,44 Å na distância de ligação, fato também observado na simulação da estrutura da série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{X})_2]$, onde X = F, Cl, Br e I. No entanto, para os isômeros destes complexos, que são N-coordenados, as distâncias e os ângulos de ligação tornam-se bastante semelhantes.

TABELA 10. Energia das estruturas otimizadas para cada complexo.

Complexo	Energia (kcal/mol)	Complexo	Energia (kcal/mol)
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ (a)	-24.890,08	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{OCN})_2]$ (f)	-26.869,97
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ (b)	-25.795,47	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ (g)	-26.493,80
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ (c)	-25.794,77	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (h)	-25.773,60
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ (d)	-26.153,88	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ (i)	-26.711,81
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ (e)	-27.275,08	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (j)	-24.290,60

Estas energias nos mostraram que entre os possíveis isômeros do ligante tiocianato (*S*- ou *N*-coordenado), o complexo *N*-coordenado seria mais estável termodinamicamente. No entanto, a espectroscopia na região do infravermelho foi muito clara para indicar que havia sido isolado a espécie *S*-coordenada, devido à energia do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$. Para o isômero coordenado pelo enxofre, este estiramento apresenta-se acima de 2100 cm^{-1} , enquanto que o isômero coordenado pelo nitrogênio o estiramento aparece abaixo deste valor. A literatura descreve, ainda, que a isomerização da espécie coordenada pelo enxofre para a espécie coordenada pelo nitrogênio pode ser feita por aquecimento^{42b}, motivando a realização desta síntese. A Figura 18 traz os espectros de infravermelho dos dois isômeros, destacando a banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

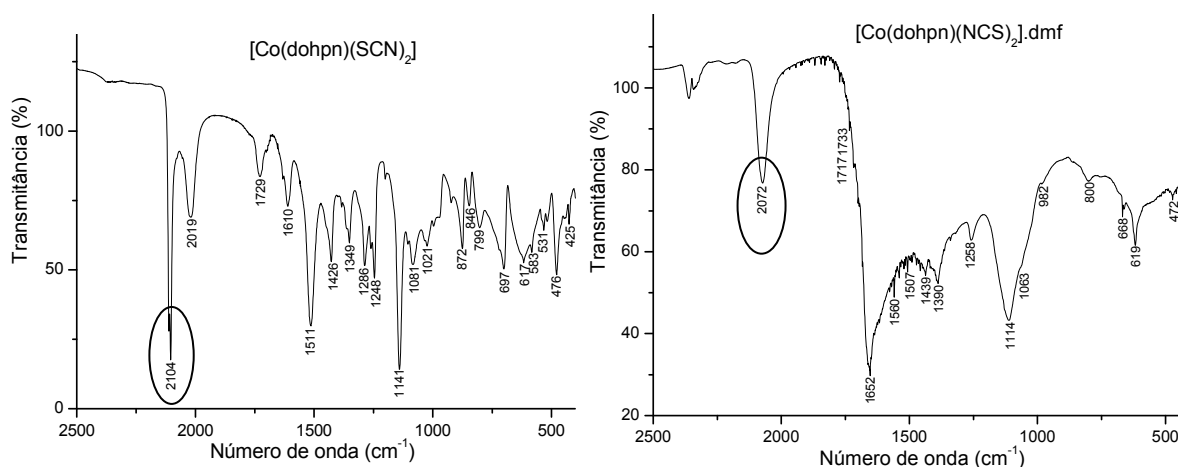


FIGURA 18. Espectros de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ em KBr, destacando as bandas do $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em cada isômero.

Dos complexos polinucleares sintetizados, foram obtidos cristais susceptíveis à difração de raios-X apenas para o complexo trinuclear $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$. Desta forma, este e os demais complexos tiveram suas estruturas e suas energias otimizadas pelo método MM+ (Molecular Mechanics) e single point, respectivamente, do programa Hyperchem® 7.5, da Hypercube.

A estrutura cristalina para o complexo $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2$ é apresentada na Figura 19, juntamente com a estrutura otimizada. O complexo apresenta um sistema triclinico, num grupo espacial $P(-1)$, com os seguintes parâmetros de célula unitária: $a = 7,3941(2) \text{ \AA}$, $b = 10,8148(3) \text{ \AA}$, $c = 11,8903(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107,695(2)^\circ$, $Z = 1$ e $R = 0,0654$. A estrutura cristalina obtida é composta por duas unidades $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})]^+$ unidas por meio de cianetos em *trans* do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})_2]^{2-}$. O sítio de cobre(II) exibe uma geometria de pirâmide de base quadrada, com uma distância $\text{Cu}\cdots\text{Fe} = 5,072 \text{ \AA}$ e $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de $10,144 \text{ \AA}$. A distância Fe-N1 encontrada ($1,786 \text{ \AA}$) é mais curta que a distância Fe-C3 ($1,937 \text{ \AA}$), mas maior que outras distâncias Fe-N publicadas, que se encontram na faixa entre $1,631$ e $1,662 \text{ \AA}$ ^{46,47}. Observou-se também que a distância Fe-C3 também se encontra de acordo com o esperado para distâncias Fe-C em complexos ferrocianonitrosil ($1,925$ a $1,953 \text{ \AA}$)^{46,47}. As quatro distâncias Cu-N equatoriais são $1,951 \text{ \AA}$ para os nitrogênios oxímicos e de $1,960$ e $1,967 \text{ \AA}$ para os nitrogênios imínicos. O átomo de hidrogênio forma uma ponte com o oxigênio oxímico desprotonado a uma distância de $1,402 \text{ \AA}$.

Os ângulos das ligações Fe-C3-N3 e Fe-N1-O3 são praticamente lineares, com valores de $175,7^\circ$ e $176,8^\circ$, respectivamente. Já a ligação C3-N3-Cu apresenta uma grande distorção da linearidade, com um ângulo de $147,8^\circ$. Os resultados obtidos são muito próximos aos apresentados pela literatura para os complexos binucleares $[\text{Cu}(\text{dmen})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ e $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ ($\text{dmen} = 2\text{-dimetilaminoetilamina}$ e $\text{dmpn} = 1\text{-dimetilamino-2-propilamina}$)⁴⁷.

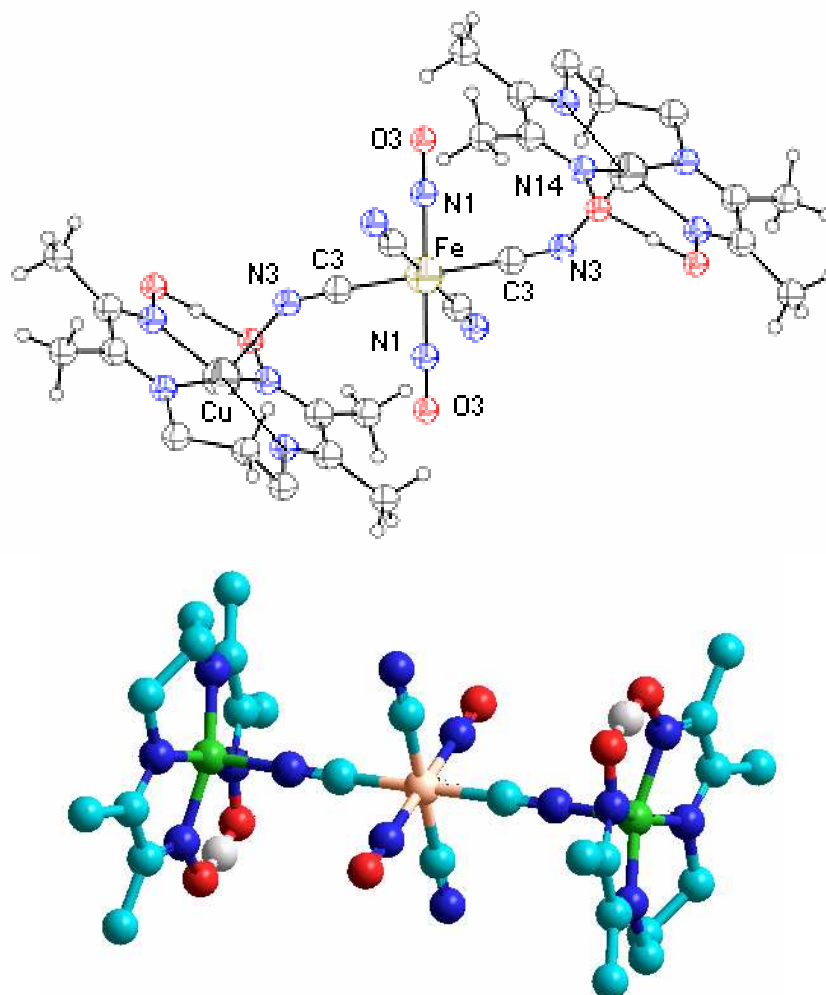


FIGURA 19. Estrutura cristalina e estrutura otimizada do complexo $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos na estrutura otimizada).

Comparando a estrutura otimizada com a estrutura cristalina (Tabela 11), observa-se que o programa otimizou uma estrutura em que a ligação entre o íon cobre(II) e o nitrogênio da ponte cianeto é praticamente idêntica à ligação entre este íon e um nitrogênio do ligante macrocíclico. Este comportamento não é observado na estrutura cristalina quando se compara a distância de ligação Cu-N3 com a distância Cu-N14. O ângulo de ligação Cu-N3-C3 encontrado no estudo cristalográfico ($147,9^\circ$) também diferiu bastante do calculado ($179,2^\circ$). No entanto, os dados obtidos para as distâncias de ligação do complexo dinitrosiltetracianoferrato(II) e os ângulos de ligação N14-Cu-N3, Fe-C3-N3 e C3-Fe-N1 apresentaram boa correspondência.

TABELA 11. Comparação entre ângulos e distâncias de ligação da estrutura cristalina e da estrutura otimizada para $[\{(dohpn)Cu^{II}(\mu\text{-NC})\}_2Fe^{II}(CN)_2(NO)_2]$.

	<i>Estrutura otimizada</i>	<i>Estrutura cristalina</i>		<i>Estrutura otimizada</i>	<i>Estrutura cristalina</i>
Ligação	Distância (Å)		Ligação	Ângulo (°)	
Cu-N3	1,8624	2,240(3)	Cu-N3-C3	179,23	147,9(3)
Cu-N14	1,8593	1,951(3)	N14-Cu-N3	97,64	97,50(13)
Fe-C3	1,8915	1,925(4)	Fe-C3-N3	179,09	175,7(3)
Fe-N1	1,8379	1,786(4)	C3-Fe-N1	89,99	91,74(16)
N1-O3	1,0841	1,146(4)			
C3-N3	1,1588	1,146(5)			

As estruturas otimizadas para os outros complexos são apresentadas nas Figuras 20 e 21, enquanto a Tabela 12 traz as energias de formação de cada complexo.

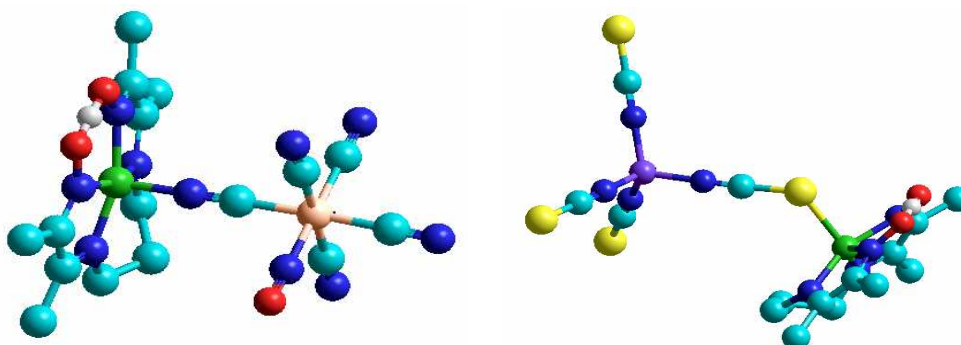


FIGURA 20. Estrutura otimizada para os complexos $Na[(dohpn)Cu(\mu\text{-NC})Fe^{II}(CN)_4NO]$ e $[N(CH_3)_4][(dohpn)Cu^{II}(\mu\text{-SCN})Co^{II}(NCS)_3]$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos).

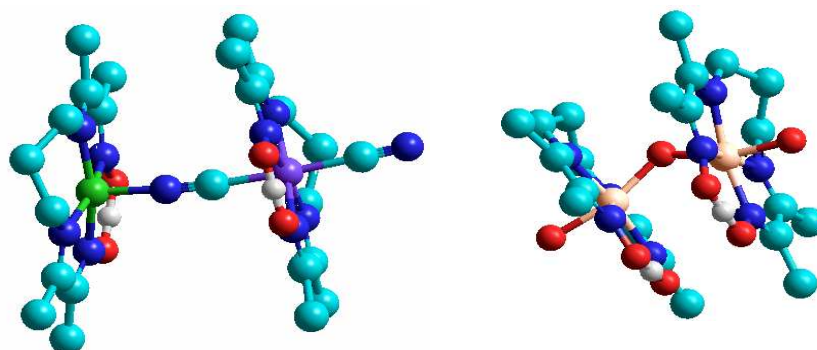


FIGURA 21. Estrutura otimizada para os complexos $e[(dohpn)Cu(\mu\text{-NC})Co^{III}(dopn)(CN)]$ e $[\{(H_2O)(dohpn)Fe^{III}\}_2(\mu\text{-OH})](ClO_4)_3$ (os átomos de hidrogênio foram omitidos).

Como pode ser observado nas estruturas otimizadas, a utilização do ligante cianeto é muito adequada pela linearidade e pequeno distanciamento que provoca entre os centros metálicos (distâncias metal-metal calculadas abaixo de 4,9 Å). Quando comparado com uma ponte tiocianato, o ângulo formado pelo átomo de enxofre (calculado como 119,7°) frustra interações mais fortes entre os orbitais *d* (distância Cu-Co calculada como 6,17 Å). Da mesma forma, no complexo com ponte hidroxio, há uma não-linearidade na ponte (ângulo Fe-O-Fe calculado como 119,2°), mas a interação esperada entre os centros de ferro(III) deve ser mais pronunciada devido à pequena distância entre estes (calculada como 3,21 Å), permitindo acoplamentos magnéticos mais intensos.

TABELA 12. Energias das estruturas otimizadas para os complexos polinucleares.

Complexo	Energia (kcal/mol)	Complexo	Energia (kcal/mol)
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	-70.403,47	$[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})]$	-56.123,26
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$	-21.130,02	$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3\}$	-52.327,63
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	-37.720,68		

As energias calculadas apresentaram valores razoavelmente negativos, oferecendo um indício sobre a espontaneidade na formação das pontes. Para alguns complexos a energia de formação calculada não chega a ser maior do que a soma das energias dos complexos mononucleares de partida, sendo justificada a utilização de refluxo na maioria das sínteses de complexos polinucleares. Deve se levar em conta, no entanto, que a espontaneidade da reação calculada apenas pela energia dos complexos mononucleares e do complexo polinuclear precisa considerar ainda a energia liberada também na formação dos subprodutos.

5.1.5. Voltametria cíclica

Foram obtidos voltamogramas cíclicos para todos os complexos mononucleares, exceto para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]\cdot\text{dmf}$, devido à sua baixa solubilidade. Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ o voltamograma cíclico não apresentou nenhum sinal na faixa de trabalho do solvente utilizado (metanol), entre $-0,8$ e $0,8$ V. As Figuras 22, 23 e 24 trazem os voltamogramas dos complexos de Co^{III} e Cu^{II} . Todas as análises foram realizadas em CH_3CN , exceto para $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$, realizada em dmf, e para $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$, realizada em CH_3OH .

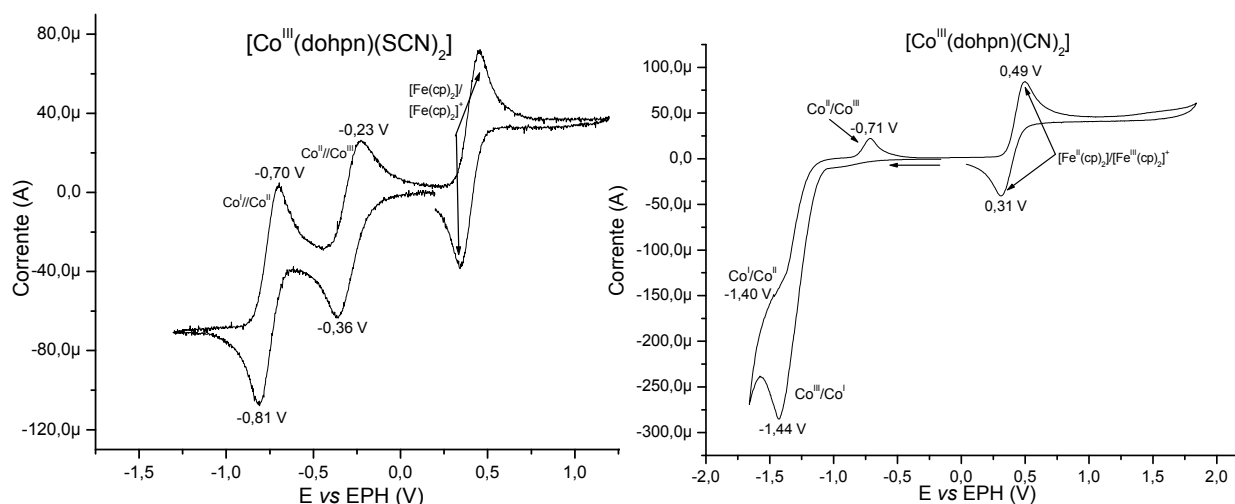


FIGURA 22. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$.

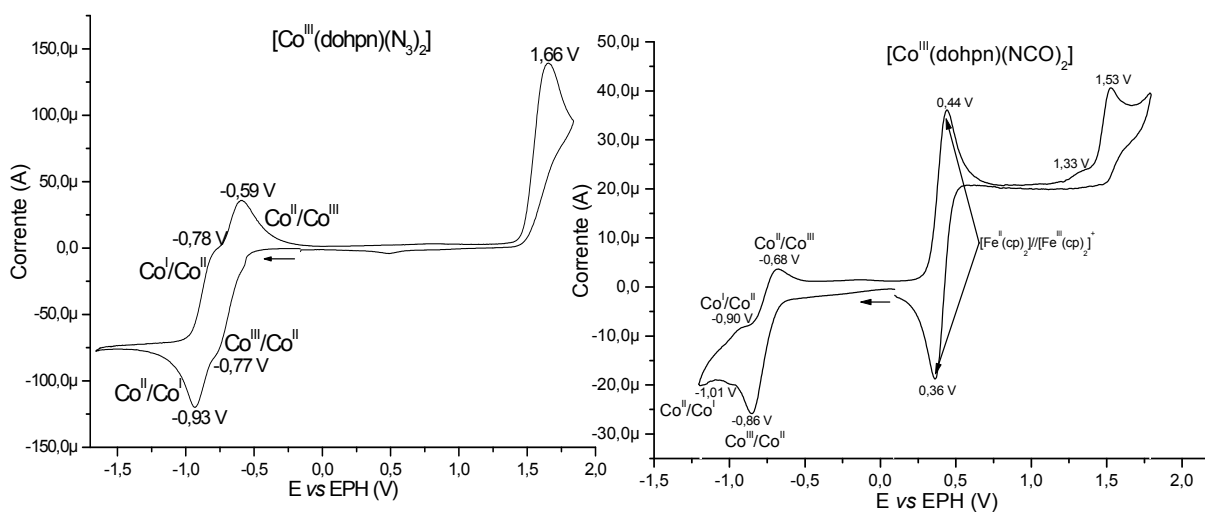


FIGURA 23. Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$.

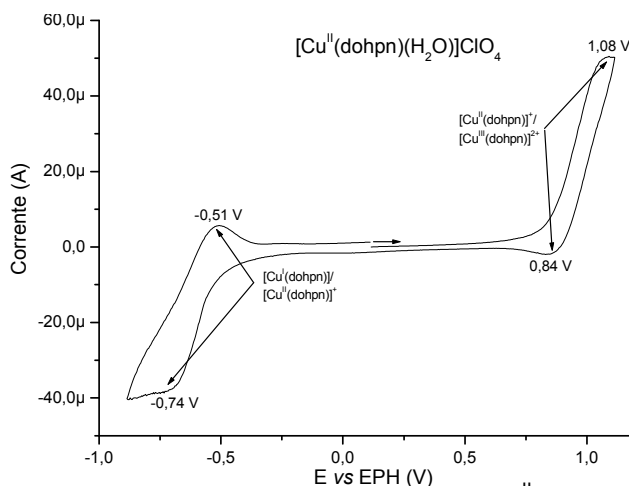


FIGURA 24. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$.

Os complexos da série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{L})_2]$, com $\text{L} = \text{CN}^-$, N_3^- , NCO^- e o complexo $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ (não apresentado por ser idêntico ao análogo protonado) apresentaram um perfil muito semelhante, trazendo um processo de redução irreversível e dois processos de oxidação monoelétrônico, estando de acordo com complexos análogos descritos⁴⁸. Os complexos com azoteto e cianato mostraram ainda um processo de oxidação entre 1,5 e 1,7 V centrados nos ligantes axiais, uma vez que o ligante dohpn não é eletroativo nesta faixa de trabalho. Uma atribuição possível para a varredura catódica considera os processos $\text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ e $\text{Co}^{\text{II}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$, ambos com potenciais muito próximos, como nos complexos com azoteto e cianato e quase coincidentes como para os cianocomplexos. Já o composto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ apresentou dois processos quase-reversíveis abaixo de $-0,2 \text{ V}$.

O complexo de cobre apresentou dois processos praticamente irreversíveis: em $-0,74 \text{ V}$ *versus* EPH há a redução $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, com a oxidação em $-0,51 \text{ V}$, e a oxidação em $+1,08 \text{ V}$, associada ao par $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$, com sua redução em $-0,84 \text{ V}$. O estado de oxidação +3 para o cobre, apesar de pouco comum, já foi relatado na literatura em complexos contendo o ligante dohpn³⁰.

Dos complexos polinucleares, foram obtidos voltamogramas para os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ em CH_3OH , para

o complexo $[N(CH_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, em CH_3CN e para o complexo $\{(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}\}_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$, em água (não apresentado). Para efeito de comparação, é apresentado também o voltamograma do complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$ em metanol (Figuras 25 a 27).

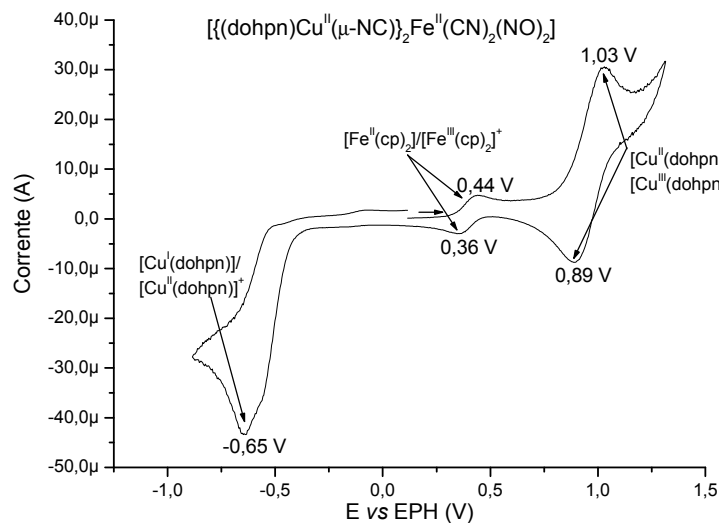


FIGURA 25. Voltamograma cíclico do complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

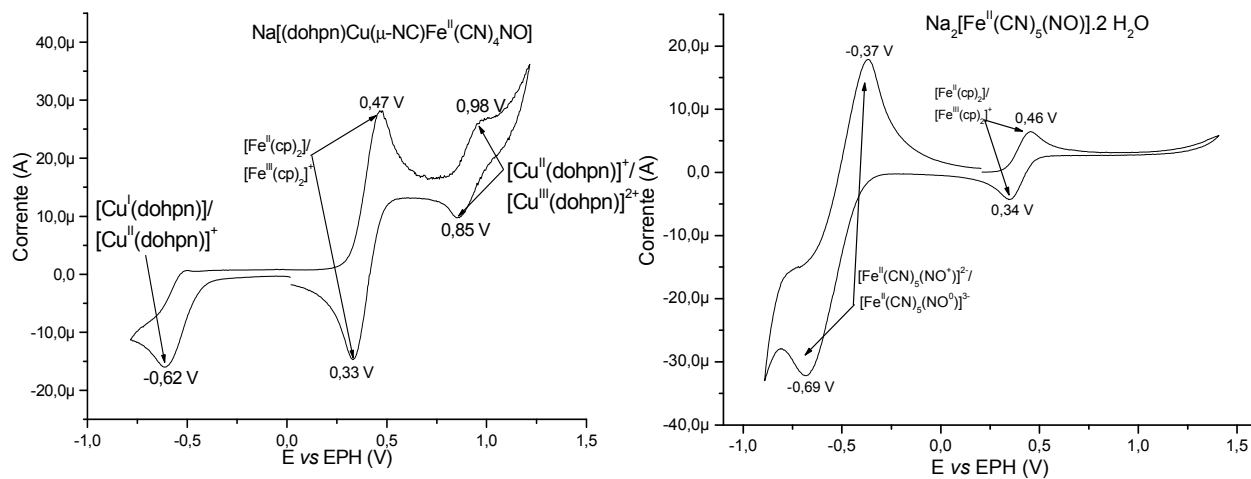


FIGURA 26. Voltamograma cíclico dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$.

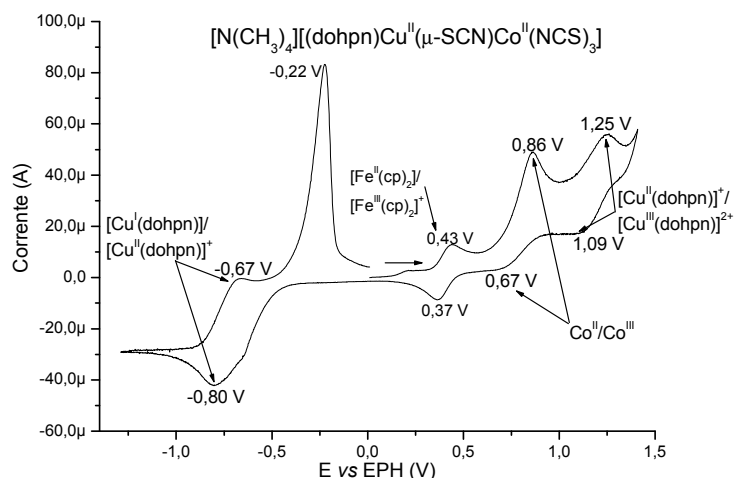


FIGURA 27. Voltamograma cíclico do complexo $[N(CH_3)_4][[(dohpn)Cu(\mu-SCN)Co^{II}(NCS)_3]$.

O perfil dos voltamogramas dos complexos $Na[(dohpn)Cu(\mu-NC)Fe^{II}(CN)_4NO]$ e $\{[(dohpn)Cu(\mu-NC)]_2Fe^{II}(CN)_2(NO)_2\}$ é bastante semelhante, apresentando a redução Cu^{II}/Cu^I próximo a $-0,6$ V e a ausência do processo de oxidação $[Fe^{II}(CN)_5(NO^0)]^{3-}/[Fe^{II}(CN)_5(NO^+)]^{2-}$ encontrado no voltamograma cíclico do nitroprussiato em $-0,37$ V.

Observando os complexos de partida, em relação aos potenciais do cobre há um pequeno deslocamento; os potenciais negativos estão menos negativos e os potenciais positivos estão menos positivos, além de apresentarem um formato diferente. O potencial de redução em $-0,74$ V, por exemplo, agora aparece por volta de $-0,6$ V e não apresenta a oxidação correspondente, que no complexo mononuclear ocorre em $-0,51$ V (Figura 23). Essas alterações nos potenciais e no formato dos voltamogramas confirmam a mudança de ambiente químico ao redor do íon cobre, onde uma molécula de solvente, neutra, é substituída por um cianeto *N*-coordenado, capaz de estabilizar a formação de Cu^{III} (reduzindo o potencial de oxidação do par Cu^{II}/Cu^{III} , por ser um ligante σ -doador) e facilitando a redução para Cu^I (retirando elétrons do íon metálico por retrodoação- π).

Além das alterações nos potenciais do cobre, outra mudança notável foi a perda da “quase-reversibilidade” do processo referente ao nitroprussiato. O sinal da redução

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^{2-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^0)]^{3-}$ ocorre num potencial muito próximo ao par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, podendo estarem sobrepostos, mas o que chama atenção é o não aparecimento do processo de oxidação centrado no grupo NO^0 , que apresentou-se em grande intensidade no complexo de partida. O não aparecimento do processo de oxidação do par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ não impressiona tanto porque ele já possuía pequena intensidade no complexo de partida, e, se for observado no complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, sua intensidade também é baixa, mas ele está presente. O desaparecimento deste sinal de oxidação para o nitroprussiato nos seus derivados polinucleares é um forte indício de uma modificação estrutural, como proposto para o composto trinuclear, ou uma forte interação com o complexo de cobre, que retira densidade eletrônica e estabiliza o complexo reduzido.

Para o complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, foram observados dois processos de oxidação em potenciais positivos; o primeiro, em +0,86 V foi atribuído ao par $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ do complexo com isotiocianato, enquanto que o processo em +1,25 V foi atribuído ao par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. Essa atribuição tentativa levou em consideração: (i) a estabilização do solvente acetonitrila, deslocando o potencial de oxidação do íon cobre para valores mais positivos; (ii) a maior facilidade de oxidação do íon cobalto em comparação ao íon cobre, uma vez que os ligantes tiocianato induzem densidade eletrônica para o cobalto, favorecendo sua oxidação, enquanto o ligante macrocíclico possui um caráter mais ácido, devido às duplas ligações das iminas e das oximas; (iii) o formato alargado do sinal em +1,25 V remete ao sinal de oxidação do íon cobre nos complexos derivados do nitroprussiato. Na região de potencial mais negativo, foi observado apenas um processo de redução, atribuído ao par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. O voltamograma apresentou ainda um pico triangular, associado à adsorção de cobre metálico, observado pela formação de uma camada marrom-escura depositada sobre o eletrodo de trabalho.

O voltamograma do complexo $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$ não é apresentado pois ele trouxe apenas um sinal de oxidação irreversível em +1,0 V *versus* EPH, além dos processos de descarga do solvente (água). Este processo, de acordo com a literatura³³, pode ser atribuído a um processo centrado no ligante macrocíclico, uma vez que os íons ferro já se encontram oxidados e que um estado de oxidação maior é muito improvável nas condições da análise. É interessante observar que este processo de oxidação ocorre apenas em água, um solvente altamente polar e que observa-se degradar o ligante quando no estado sólido, gerando um produto amarelado. Nos outros solventes de análise, como metanol e acetonitrila, não foram observados quaisquer processos de oxidação ou redução para o ligante livre.

5.1.6. Medidas de magnetoquímica e magnetização a baixa temperatura (SQUID)

Dos complexos mononucleares sintetizados, são paramagnéticos apenas os complexos de Fe^{III} e Cu^{II} , que possuem número ímpar de elétrons em orbitais d. Os complexos de cobalto(III) com o ligante macrocíclico dohpn são spin baixo e, portanto, diamagnéticos (Co^{III} possui seis elétrons d). Destes complexos paramagnéticos, foram realizadas medidas de magnetoquímica para $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ e, no estado sólido e à temperatura ambiente. Para o complexo de ferro(III) foi obtido um valor de $3,34 \mu_{\text{B}}$ enquanto que para o complexo de cobre, foi encontrado um valor de $\mu_{\text{eff}} = 1,76 \mu_{\text{B}}$. Para o complexo de ferro o valor encontrado é muito inferior para cinco elétrons desemparelhados (esperado = $5,9 \mu_{\text{B}}$ para Fe^{III} spin alto), sugerindo ou uma mistura de espécies de spin alto e baixo ou um acoplamento antiferromagnético na célula unitária⁴⁸, enquanto que o valor encontrado para o complexo de cobre é coerente para um elétron desemparelhado (entre $1,70\text{--}2,20 \mu_{\text{B}}$).

Dos complexos polinucleares sintetizados, foram realizadas medidas de magnetoquímica no estado sólido para todos os compostos, exceto para $[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})]$, devido à decomposição do complexo pela umidade. A Tabela 13 resume os dados obtidos.

TABELA 13. Resumo dos dados de magnetoquímica para os complexos polinucleares.

Complexo	μ_{eff} experimental (μ_{B})	μ_{eff} esperado (μ_{B})	Estado de spin	Atribuição
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$	2,56	2,6 – 2,8	Fe^{II} spin baixo	Centros de Cu^{II} não interagem entre si
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	2,33	2,6 – 2,8	Fe^{II} spin baixo	Centros de Cu^{II} acoplam antiferromagne- ticamente (fraco)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	2,12	5,1 – 5,5 (4 elétrons desempare- lhados)	Co^{II} spin alto (tetra- édrico)	Forte acoplamento Cu-Co antiferromagnético, resultando num ferrimagneto
$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3\}$	3,66	2,6 – 2,8 (spin baixo) ou ~5,9 (spin alto)	Fe^{III} spin baixo ou mistura de espécies de spin alto e baixo	Acoplamento antiferromagnético de espécies spin alto ou espécies de spin alto e baixo na célula unitária

Para os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$, o valor encontrado foi um pouco abaixo do esperado para dois centros de cobre(II) isolados ($S = 1/2$), que estaria na faixa entre 2,6-2,8 μ_{B} ⁴⁷, sugerindo uma pequena interação antiferromagnética à temperatura ambiente. No complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, que possui o íon cobalto(II) numa geometria tetraédrica, o valor do momento magnético efetivo foi ainda menor. Isto sugere um forte acoplamento antiferromagnético entre os íons cobalto e cobre ou até mesmo uma grande interação entre células unitárias adjacentes.

O complexo binuclear de ferro(III) apresentou um valor de momento magnético não esperado, pois é muito baixo para dois íons metálicos spin alto e é muito alto para duas espécies spin baixo, com apenas dois elétrons desemparelhados. Sendo assim, foram propostas duas atribuições, assim como para o complexo mononuclear: ou há uma mistura de espécies spin alto e spin baixo, de acordo com o empacotamento da célula unitária, ou se tem um complexo spin alto com forte interação antiferromagnética, como apresentado para outros complexos binucleares de ferro(III) com ponte μ -oxo ou μ -hidroxo⁵⁰.

Para o complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ foram obtidas ainda medidas de magnetização com variação de temperatura, sendo apresentadas nos gráficos da Figura 28.

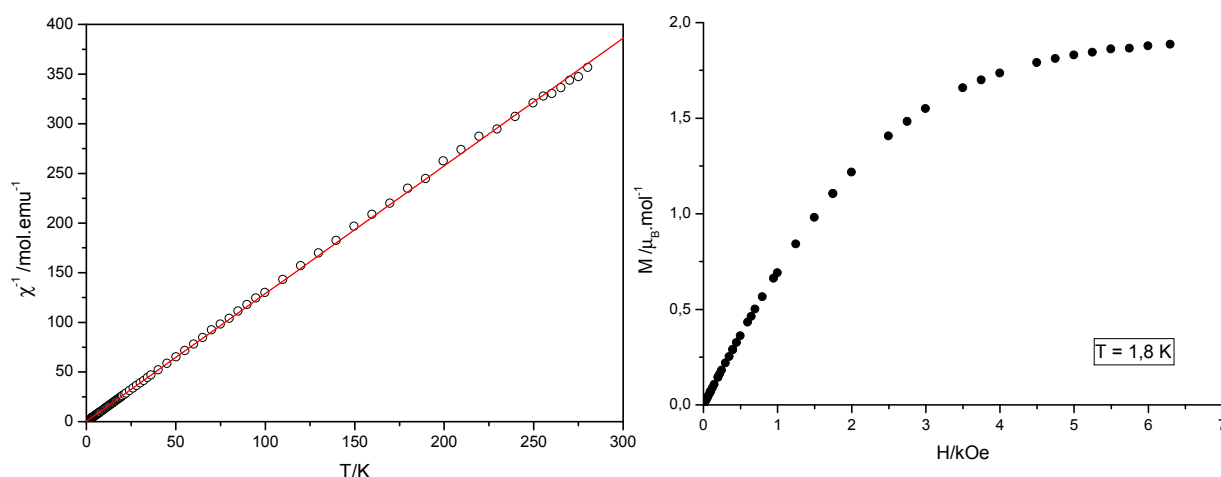


FIGURA 28. Gráfico de $1/\chi$ versus temperatura (à esquerda) e de saturação da magnetização a 2 K para o complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

De acordo com o gráfico de inverso de susceptibilidade *versus* temperatura, o complexo trinuclear apresentou uma relação linear típica para a lei de Curie-Weiss na faixa de 2,2 a 280,3 K. Pelo fato de os centros paramagnéticos de cobre estarem separados por uma distância de 10 Å pela ponte $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)]^{2-}$ diamagnética, a interação entre os íons Cu^{II} por meio dos ligantes cianeto é muito fraca, como indicado

pelo pequeno valor da constante de Curie-Weiss ($\theta = -0,44$). O valor de μ_{eff} calculado foi de $2,51 \mu_B$, ligeiramente maior daquele obtido pela análise na balança de Gouy. Este fraco acoplamento observado foi também confirmado pelos dados de magnetização em regime de alto campo, onde não há saturação total da amostra. Este comportamento foi também observado para outros íons metálicos ligados ao nitroprussiato, como níquel e ferro^{46,47}.

5.1.7. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Visando verificar o ambiente e o estado de spin dos complexos paramagnéticos, foram obtidos espectros de ressonância paramagnética eletrônica. Para o complexo mononuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ obteve-se o espectro apresentado na Figura 29, juntamente com o espectro simulado.

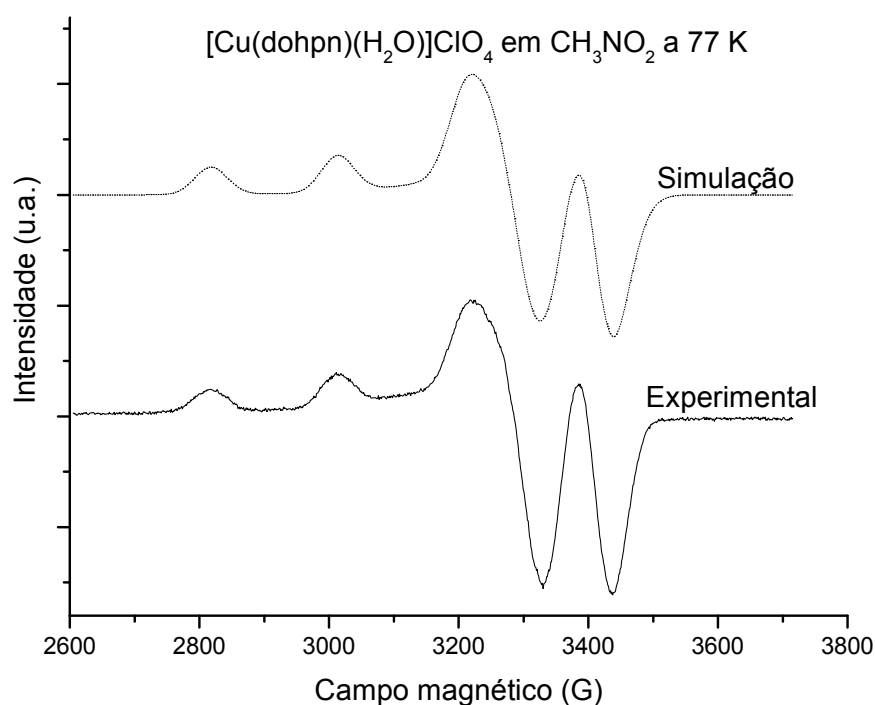


FIGURA 29. Espectro de RPE do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em CH_3NO_2 a 77 K e seu espectro simulado.

A partir do espectro experimental foi realizada a sua simulação, obtendo-se os seguintes parâmetros: $g_{\perp} = 2,045$, $g_{\parallel} = 2,165$, $A_{\perp} = 1.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\parallel} = 198.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. As

larguras de linha da região perpendicular e paralela são de 85 e 50 G, respectivamente. O perfil do espectro é característico para um íon Cu^{II} ($S = 1/2$ e $I = 3/2$) numa geometria de pirâmide de base quadrada, levando a um grande desdobramento de A_{\parallel} . O valor de $g_{\perp} > g_{\parallel} > g_{\text{elétron}}$ confirma que o elétron desemparelhado se encontra num orbital $d_{x^2-y^2}$, coerente com um alongamento axial ao longo do eixo perpendicular ao plano do ligante dohpn⁴⁷.

Para os complexos $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ foram obtidos espectros apenas no estado sólido a 77 K, sendo apresentados na Figura 30.

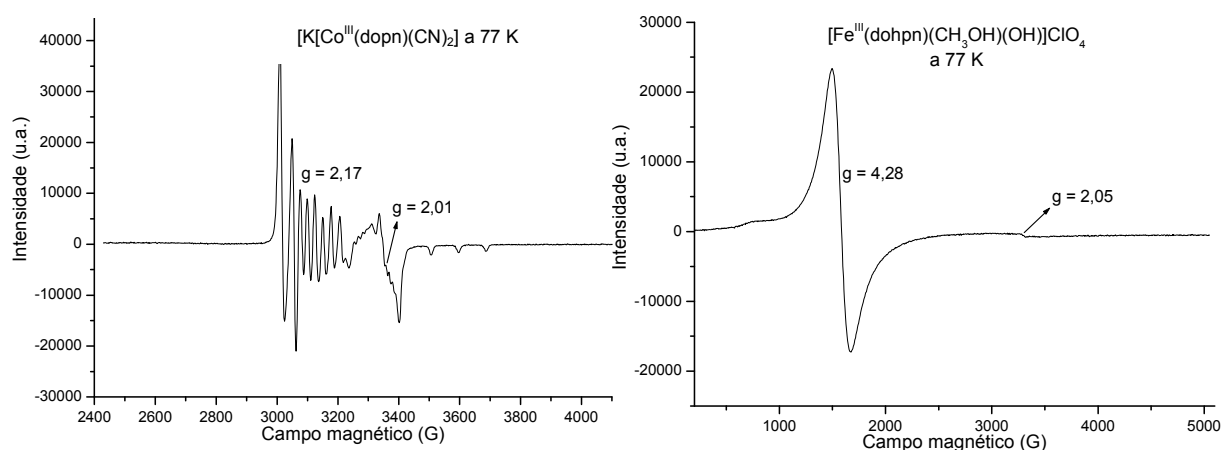


FIGURA 30. Espectro de RPE dos complexos $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ no estado sólido.

O espectro do complexo de cobalto(III) apresentou dois conjuntos de sinais, sendo um perpendicular e outro paralelo. Estes sinais são característicos do íon cobalto(II), onde surgem na região perpendicular, de campo mais baixo, 8 linhas referentes ao acoplamento do elétron desemparelhado com o spin nuclear do ^{59}Co ($I = 7/2$), com parâmetros isotrópicos $g_{\text{iso}} = 2,17$ e $A_{\text{iso}} \sim 25\text{-}50$ G. O segundo sinal, na região paralela, não conseguiu desdobrar-se, tendo como parâmetros $g_{\text{iso}} = 2,01$ e apresentando largura de linha de 63 G. O aparecimento deste sinal pode indicar uma contaminação do material de partida de cobalto(II) ou algum equilíbrio em que se forma um complexo pentacoordenado de cobalto(II) com cianeto ou mesmo com o ligante dohpn.

O complexo de ferro(III) ($I = 1/2$) apresentou dois sinais, em $g = 4,28$ e $g = 2,05$. O primeiro sinal, com largura de linha de 170 G, é característico para o íon ferro(III) spin alto em ambiente rômico, indicando uma distorção na geometria octaédrica^{49,51}. Esta distorção observada confirma o previsto pela estrutura otimizada para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (Figura 16, estrutura (j)). O segundo sinal é associado ao acoplamento do elétron desemparelhado com o spin nuclear, possuindo largura de linha de aproximadamente 70 G.

Foram obtidos também os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para todos os complexos polinucleares, sendo apresentados nas Figuras 31 a 34.

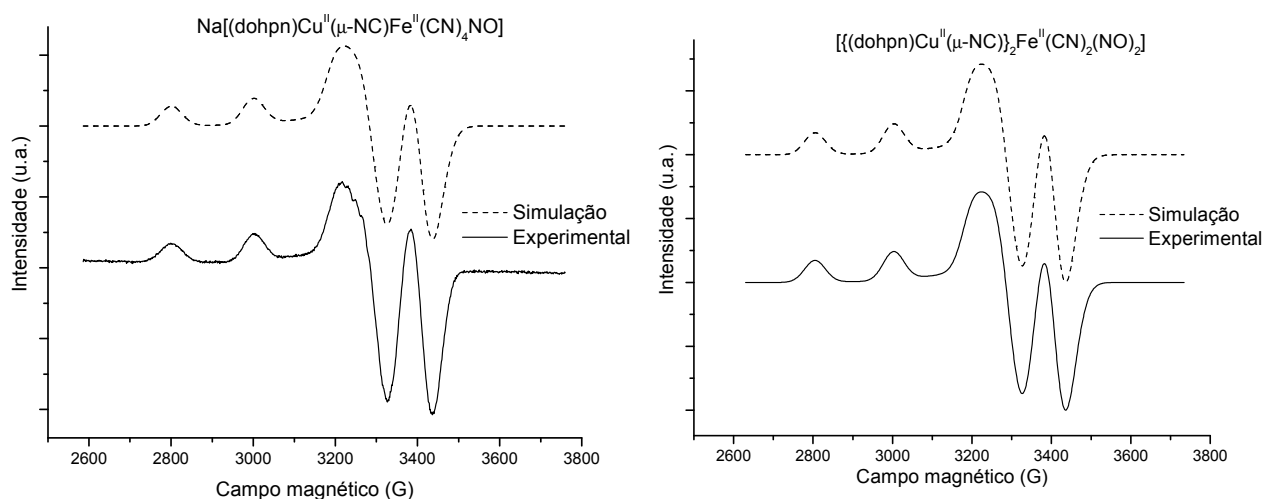


FIGURA 31. Espectro de RPE dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ em CH_3OH a 77 K e seu espectro simulado.

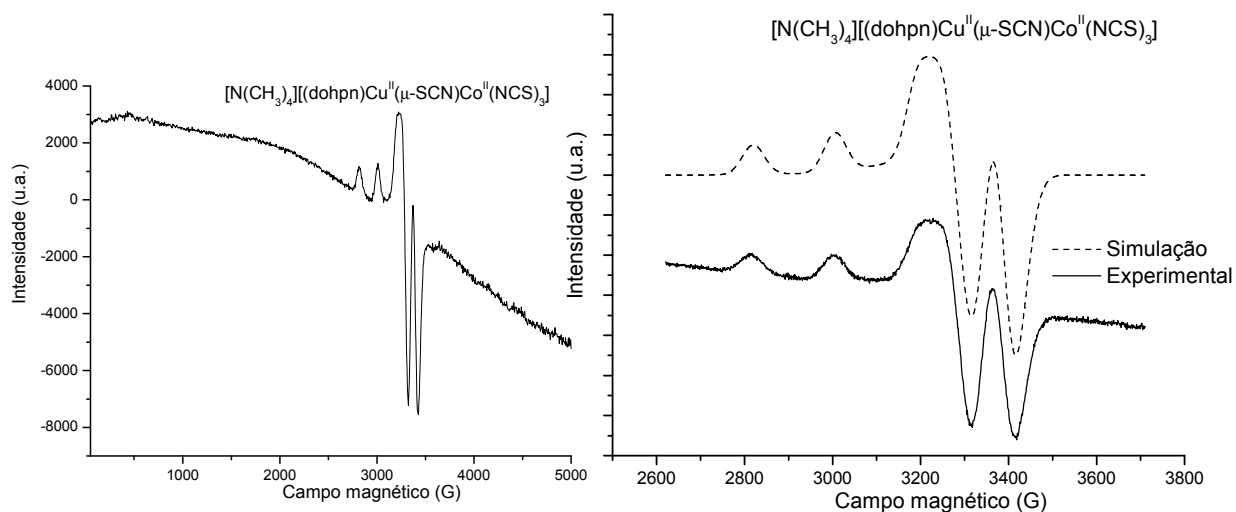


FIGURA 32. Espectro de RPE do complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ em CH_3CN a 77 K e seu espectro simulado.

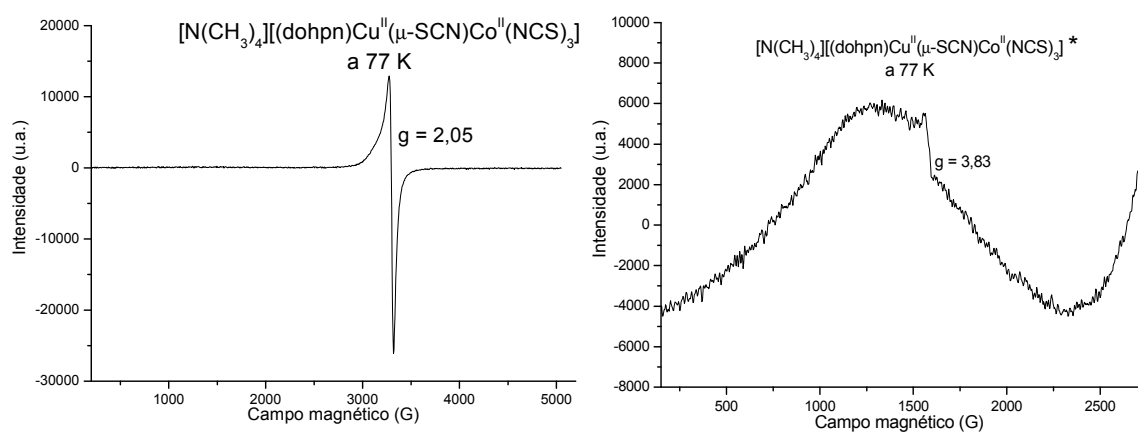


FIGURA 33. Espectro de RPE do complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ no estado sólido (*zoom do sinal correspondente ao centro de cobalto(II)).

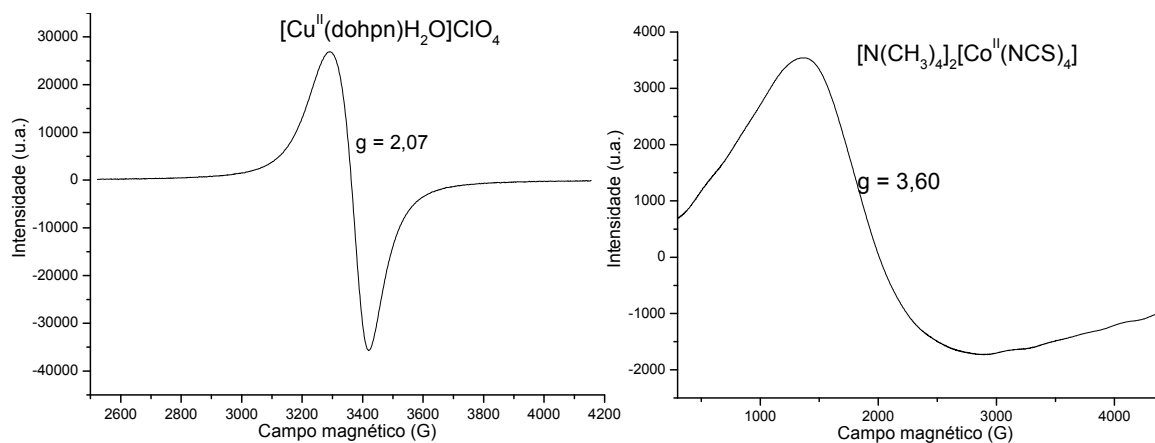


FIGURA 34. Espectro de RPE dos complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ no estado sólido, à temperatura ambiente e a 77 K.

Os complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ apresentaram perfis bastante semelhantes entre si, e até mesmo para o complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$. Os parâmetros obtidos pela simulação se encontram resumidos na Tabela 14.

TABELA 14. Comparação entre os parâmetros obtidos da simulação dos espectros de RPE para os complexos polinucleares e o complexo mononuclear de partida.

Complexo	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	Largura de linha paralela (G)	Largura de linha perpendicular (G)
$[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	2,165	2,045	198	50	85
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$	2,173	2,044	203	52	80
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	2,172	2,043	201	52	80
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$	2,173	2,047	189	50	77

Os valores de g_{\parallel} variam indicando a distorção da estrutura pirâmide de base quadrada do íon cobre(II), aumentando da espécie $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{solv})]^+$ para $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{NC})]$ e deste para $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{SCN})]$. Deste ponto de vista, pode-se concluir que as estruturas dos complexos derivados do nitroprussiato devem apresentar grande semelhança, como já apresentado também pela voltametria cíclica. Os espectros de RPE mostraram ainda que não houve grande mudança na estrutura eletrônica do íon cobre nos complexos polinucleares em relação ao complexo mononuclear, como pode ser observado pelas pequenas variações nos valores de g_{\parallel} e g_{\perp} .

Para o complexo $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$ foram obtidos ainda espectros no estado sólido a baixa temperatura, apresentando dois sinais. O primeiro, com $g = 3,83$, é referente ao centro de cobalto(II), como pode ser observado pela comparação com o espectro do complexo de partida $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$. Este sinal apresenta-se também no espectro em solução a 77 K, dando o aspecto irregular da linha

base. O segundo sinal, com $g = 2,05$, referente ao centro de cobre(II) que não sofreu desdobramento, concordando com o sinal do complexo mononuclear de cobre no estado sólido, em $g = 2,07$ (Figuras 32 e 33).

5.1.8. Espectroscopia Mössbauer

Foram obtidos espectros de Mössbauer para os complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$, $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$, sendo apresentados nas Figuras 35 e 36. Os parâmetros de deslocamento isomérico, desdobramento de quadrupolo e área de pico são apresentados na Tabela 15.

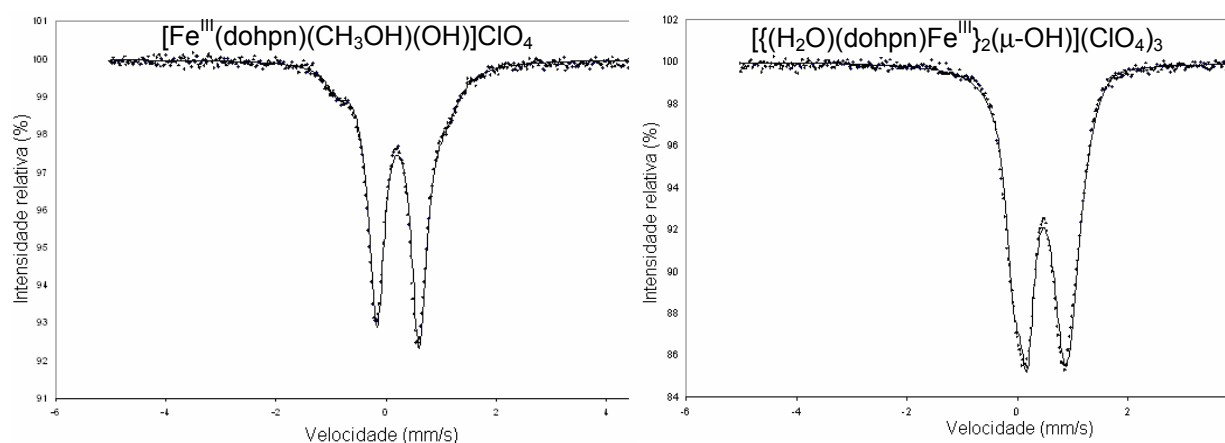


FIGURA 35. Espectro de Mössbauer dos complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ e $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$ a 80 K.

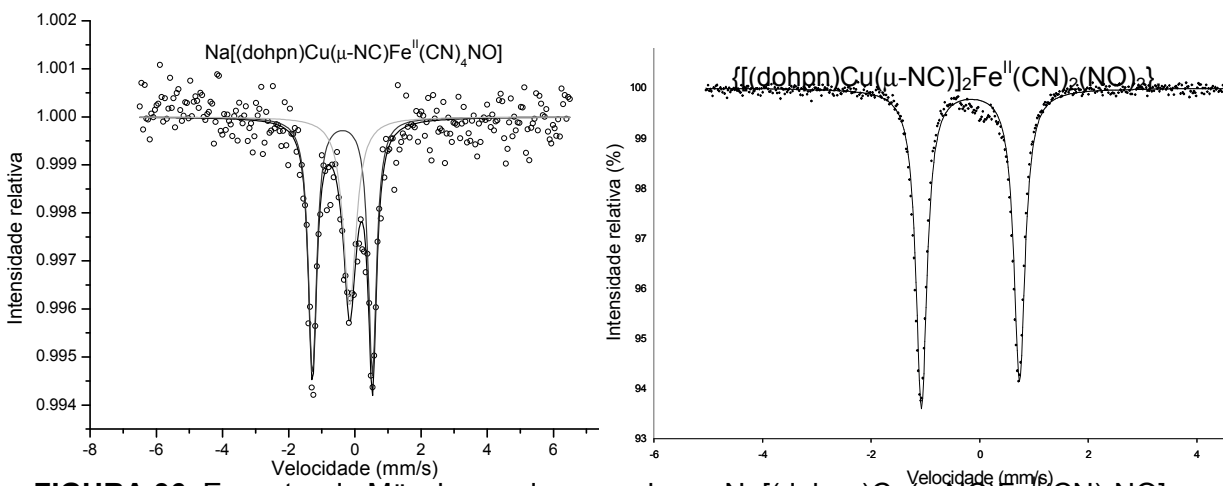


FIGURA 36. Espectro de Mössbauer dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$ e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ a 80 K.

TABELA 15. Parâmetros do espectro de Mössbauer dos complexos de ferro.

Complexo	Deslocamento isomérico (mm/s)	Desdobramento de quadrupolo (mm/s)	Área de pico (%)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (80 K)	0,20	0,77	85
	0,06	2,01	15
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ (293 K)	0,13	0,74	82
	-0,03	1,93	18
$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$ (80 K)	0,46	0,66	71
	0,46	1,14	29
$\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$ (293 K)	0,36	0,64	69
	0,36	1,07	31
$\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$	-0,27	1,82	62
	-0,06	0	32
$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$	-0,19	1,81	94

Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ o espectro de Mössbauer apresentou um dubleto principal com baixo deslocamento isomérico, menor que o

esperado para uma espécie de spin alto, na faixa entre 0,40 e 0,70 mm/s⁵². Sendo assim, de acordo com que já foi apresentado pela RPE e pela magnetoquímica, o complexo deve conter a espécie Fe^{III} spin baixo com algum resíduo mínimo de ferro(III) spin alto que não reagiu com o ligante macrocíclico.

O complexo binuclear $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$ com ponte hidroxô apresentou um sinal principal com deslocamento isomérico um pouco maior que o análogo mononuclear. Isto indica uma maior distorção da nuvem eletrônica dos elétrons *s*, sendo um forte indício da retirada de elétrons pelo segundo íon metálico *via* ponte hidroxô e do menor poder doador de elétrons da molécula de água frente ao ligante metanol no complexo mononuclear. A presença de um segundo dubleto de menor intensidade e maior desdobramento de quadrupolo resulta de uma possível diferença de ambiente químico na célula unitária, pela desprotonação de moléculas de água ou pela fraca coordenação de íons perclorato. Os parâmetros de deslocamento isomérico a temperatura ambiente apresentam uma espécie Fe^{III} spin baixo, mostrando o forte campo ligante do macrocíclico.

Para os complexos polinucleares derivados do nitroprussiato, foi obtido para ambos um dubleto com parâmetros muito semelhantes para o complexo de partida, de acordo com a literatura⁵³: deslocamento isomérico = -0,17 mm/s e desdobramento de quadrupolo = 1,76 mm/s. Estes valores dão amplo suporte para atribuir a existência de um íon ferro(II) spin baixo em ambos os compostos. Para o complexo binuclear foi observado ainda um singleto com deslocamento isomérico de -0,06 mm/s, sendo um valor próximo ao descrito⁵² para o hexacianoferrato de potássio, que é de -0,05 mm/s. Esta pequena contaminação no complexo binuclear pode ter origem num possível intermediário de reação durante a reação do nitroprussiato com o complexo de cobre.

5.2. Formação da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^{2-}$

Quando feita a reação entre $[\text{Cu}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ e $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$ (nitroprussiato de sódio), esperava-se, pelo balanço de cargas, obter um complexo trinuclear com duas unidades $[\text{Cu}(\text{dohpn})]^+$ unidas por cianetos *trans* à espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^{2-}$. A síntese, realizada pela dissolução dos dois complexos em metanol e refluxo por duas horas, não utilizou nenhuma condição considerada como drástica ou especial. No entanto, ela já havia sido tentada por outras estratégias, como união das soluções dos complexos e evaporação parcial do solvente a temperatura ambiente, porém sem a formação do produto desejado. Pela concentração do solvente por concentração a vácuo, onde a temperatura não atinge mais do que 50°C , foi isolado um primeiro produto marrom-amarelado, permanecendo a solução ainda roxa. Com a insistência da coloração da solução, indicando que havia algum complexo dissolvido, foi continuada a concentração até um volume de aproximadamente 10 mL, que resultou, mediante resfriamento, num sólido roxo. A análise elementar dos dois complexos mostrou o isolamento das espécies $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^+)].3\text{CH}_3\text{OH}$ (marrom) e $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3(\text{NO}^+)\}.\text{H}_2\text{O}$ (roxo).

A difração de raios-X de monocristal foi decisiva e indicou a formação da espécie com quatro cianetos e dois grupamentos NO. No início o resultado foi questionado, mas esta interpretação era clara em pelo menos dois aspectos fundamentais: o cristal possuía um centro de inversão, o que implica numa esfera de coordenação simétrica ao redor do íon ferro, e os parâmetros de refinamento eram melhores para quatro cianetos e dois grupos NO do que para cinco cianetos e apenas um NO. O problema que surgia daí era a questão do balanço de cargas, pois se houve a troca de um CN^- por um NO^+ , haveria a necessidade de duas cargas negativas para completar o balanço de cargas, que não estavam presentes na estrutura cristalina.

Levantou-se a hipótese, então, da presença de dois grupamentos NO com carga formal zero, mantendo o complexo de ferro com duas cargas negativas (Fe^{II} , 4 CN^- , 2 NO^0). Esta hipótese foi baseada nas seguintes evidências:

- as distâncias de ligação Fe-C e Fe-N no nitroprussiato descritas na literatura são de 1,93 e 1,66 Å respectivamente^{46,47}, bem diferentes da distância de ligação Fe-N encontrada no complexo trinuclear, que é de 1,792 Å;
- ausência do sinal de oxidação do grupo NO no voltamograma do complexo trinuclear, presente no voltamograma do nitroprussiato;
- o estiramento $\text{N}\equiv\text{O}$ para o íon gasoso NO^+ é de 2273 cm^{-1} , para a espécie NO^0 monomérica (em uma matriz de argônio) é de 1883 cm^{-1} ⁵⁴, enquanto que no nitroprussiato este estiramento apresenta-se em 1936 cm^{-1} , sendo este mais energético que o encontrado no complexo trinuclear, de 1900 cm^{-1} ;
- os parâmetros do espectro de Mössbauer são condizentes para um íon ferro(II) spin baixo;
- o espectro de RPE não apresentou sinal referente a apenas um grupamento NO, que possui um elétron desemparelhado, indicando que há pelo menos dois grupamentos que acoplam entre si, anulando o momento magnético um do outro.

No complexo de partida de ferro, o grupamento NO^+ é mais deficiente em densidade eletrônica e interage de maneira mais efetiva com o íon ferro(II) relativamente rico em elétrons (há até a discussão sobre as cargas formais da ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^+$, se não seria mais correto escrever $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^0$). No complexo trinuclear, uma ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^0$, onde o grupamento NO é mais rico em densidade eletrônica, está de acordo com a maior distância de ligação Fe-N encontrada. Além disso, ela é curta o suficiente para diferenciar de uma ligação Fe-C(cianeto), uma vez que os grupamentos cianeto e nitrosil têm um tamanho molecular semelhante, o que comprova mais uma vez que houve a substituição.

A voltametria cíclica do complexo trinuclear (Figura 25) apresentou apenas um sinal de oxidação, mas muito distante do esperado para a oxidação $\text{NO}^0 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$, como observado no voltamograma do nitroprussiato (Figura 26). Isto leva à conclusão que a espécie reduzida é estável nas condições de síntese e de análise, sendo observado o sinal de oxidação referente ao íon cobre(II), que é razoavelmente alto, mas não afetando o grupamento NO. Neste momento também é importante discutir que o complexo binuclear também não apresentou este sinal de oxidação, e apesar disto ele foi formulado como $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^+)]$ e não como $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3(\text{NO}^0)_2]$. Isto se deve ao fato de não se ter em mãos a estrutura cristalina deste composto, mas algumas das evidências apresentadas para o complexo trinuclear também se aplicam ao complexo binuclear, como será apresentado.

Outro ponto importante é que, a análise elementar, utilizada como base para a formulação do composto, é pouco afetada pela troca de um cianeto por um nitrosil, sendo difícil afirmar com garantia a composição exata sem a estrutura cristalina.

As espectroscopias também deram informações valiosas sobre a densidade eletrônica do grupo NO e sobre o ambiente químico ao redor do íon ferro. No infravermelho, é descrito na literatura⁵⁴ que o íon gasoso NO^+ apresenta o estiramento $\text{N}\equiv\text{O}$ em 2273 cm^{-1} , enquanto que o nitroprussiato apresenta este mesmo estiramento em 1936 cm^{-1} . A diferença nos dois casos está na densidade eletrônica cedida pelo íon ferro para o grupamento NO^+ . Sendo assim, para o complexo trinuclear este estiramento foi observado em 1900 cm^{-1} , estando de acordo com uma espécie NO^0 .

Da mesma forma, o complexo binuclear apresentou esta banda com energia de 1896 cm^{-1} , sendo um indicativo que talvez contenha também a espécie com dois grupos NO^0 . A ressonância paramagnética eletrônica, por sua vez, não apresentou nenhum sinal além do cobre, tanto para o composto trinuclear quanto para o composto binuclear. Este fato está de acordo com a literatura⁵⁵, onde cita que o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^{2-}$, obtido

como um intermediário na redução do nitroprussiato, não apresenta o sinal correspondente ao elétron desemparelhado do grupamento NO^0 devido ao acoplamento destes elétrons. A espectroscopia Mössbauer mostrou os parâmetros de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo um pouco diferentes do descrito para o nitroprussiato, além de um singlete para o complexo binuclear que é característico para a espécie $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{3/4-}$, que é homoléptica e não gera desdobramento de quadrupolo. Este sinal pode indicar um hexacianocomplexo como um dos produtos de decomposição do nitroprussiato.

Com base nestas evidências, foi proposto um mecanismo para a formação da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^{2-}$ a partir do nitroprussiato:

- 1) $[\text{Cu}(\text{dohpn})]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^-$
- 2) $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^- + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^0)]^{2-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^-$
- 3) $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^0)]^{2-} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)]^- + \text{CN}^-$
- 4) $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)]^- + 2 \text{ solv} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{solv})_2]^- + \text{NO}$
- 5) $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)]^- + \text{NO} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^-$
- 6) $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^- + [\text{Cu}(\text{dohpn})]^+ \rightarrow [\{\text{Cu}(\text{dohpn})\}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]$

A primeira etapa do mecanismo envolve a formação de um complexo binuclear entre o complexo mononuclear de cobre e o nitroprussiato, favorecido pela atração eletrostática entre estas duas espécies. Este complexo binuclear, onde o cobre está coordenado em ponte a um dos ligantes cianetos, aumenta a tendência do ligante NO^+ em sofrer redução, devido ao efeito retirador de elétrons do complexo de cobre, como observado por Olabe *et al*⁵⁵. O doador de elétrons para esta redução é provavelmente um complexo nitroprussiato, formando o análogo de ferro(III) na segunda etapa.

A terceira etapa proposta para o mecanismo é bem conhecida para o nitroprussiato, que envolve a labilização de um íon cianeto da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^0)]^{3-}$, gerando o complexo de ferro pentacoordenado. Este complexo gerado na reação (3) é o composto chave para a formação da espécie com dois grupamentos NO, pois ela vai servir, ao mesmo tempo, como fonte e como receptor de ligantes NO, formando, na reações (4) e (5), um complexo com quatro cianetos e duas moléculas de solvente e o complexo com quatro cianetos e dois NO. Na última etapa do mecanismo, este complexo bisnitrosil, por sua vez, forma ponte mais uma vez com outro complexo de cobre carregado positivamente, gerando o complexo trinuclear neutro isolado.

O mecanismo proposto pode ainda justificar a presença do sinal de um hexacianocomplexo no espectro de Mössbauer (Figura 36) para o complexo binuclear. O complexo $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{solv})_2]^-$, na reação (4), pode trocar as moléculas de solvente por íons cianeto livres na solução, dando origem ao complexo $[\text{Cu}(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-}$. A formação deste complexo não deve ocorrer em larga extensão, pois, apesar da grande estabilidade conhecida para os hexacianoferratos, trata-se da adição de ânions a um complexo já carregado negativamente. Este complexo altamente carregado e possuindo o íon ferro reduzido, pode servir ainda como um doador de elétrons na reação (2), formando o complexo de ferro(III) que teria uma carga negativa menor.

Com base nas evidências apresentadas, o complexo $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$ pode ser considerado o *primeiro complexo com estrutura cristalina contendo a espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO}^0)_2]^{2-}$* , o que representa um avanço significativo no estudo da reatividade do íon nitroprussiato.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram obtidos a partir do ligante dohpn seis complexos mononucleares inéditos, sendo quatro da série $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{L}_2]$, com $\text{L} = \text{SCN}^-$, NCS^- , CN^- , NCO^- , além de $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$. Além destes foram sintetizados os complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$, com o objetivo de obter compostos polinucleares. Destes complexos mononucleares, foram obtidos cristais susceptíveis a difração de raios-X para o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$.

Utilizando-se os compostos mononucleares com o ligante macrocíclico e os complexos $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$, contendo os ligantes-ponte cianeto e isotiocianato, foram isolados cinco complexos polinucleares. Destes, um é trinuclear ($\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$) e os outros quatro são binucleares ($[\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{NO}]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$, $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $\{[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4)_3$), sendo três unidos por ponte cianeto, um por ponte tiocianato e outro por ponte hidroxio. Destes complexos polinucleares, foram obtidos cristais susceptíveis a difração de raios-X para o trinuclear $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

Os complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, na região do ultravioleta-visível, ressonância paramagnética eletrônica, Mössbauer, voltametria cíclica, magnetoquímica e difração de raios-X de monocristal. Foram realizados ainda estudos de modelagem molecular para todos os complexos e cálculos mecânico-quânticos para os complexos de cobalto(III) com tiocianato, cianeto, azoteto e cianato.

Foram feitos ainda estudos sobre a isomerização do complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{SCN})_2]$ a $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ e sobre a formação da espécie

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]^{0,2-}$, encontrada no complexo trinuclear $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

De acordo com as evidências encontradas, este é o primeiro composto contendo a estrutura de raio-X da espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]^{0,2-}$, produto da redução do complexo $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nas condições de reação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEYER, T. J. Optical and Thermal Electron Transfer in Metal Complexes. **Acc. Chem. Res.**, vol. 11, p. 94 (1978); GÜTLICH, P.; GARCIA, Y.; WOIKE, T. Photoswitchable coordination compounds. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 219, p. 839 (2001); CHANG, C.; LUDWIG, D.; BOCARSLY, A. Redox Reactivity as the Controlling Element in Coordination Polymer Stereochemistry: Redox-Switched Growth Mechanism in the $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Pt}^{\text{IV}}]_n$ System. **Inorg. Chem.**, vol. 37, p. 5467, (1998); AMADELLI, R.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; SCANDOLA, F. Design of Antenna-Sensitizer Polynuclear Complexes. Sensitization of Titanium Dioxide with $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2][\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_2]^{2-}$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 112, p. 7099 (1990); ASTRUC, D. From Organotransition-Metal Chemistry toward Molecular Electronics: Electronic Communication between Ligand-Bridged Metals. **Acc. Chem. Res.**, vol. 30, p. 383 (1997); MCCLEVERTY, J. A.; WARD, M. D. The Role of Bridging Ligands in Controlling Electronic and Magnetic Properties in Polynuclear Complexes. **Acc. Chem. Res.**, vol. 31, p. 842 (1998); D'ALESSANDRO, D. M.; KEENE, F. R. Intervalence Charge Transfer (IVCT) in Trinuclear and Tetranuclear Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. **Chem. Rev.**, vol. 106, p. 2270 (2006).
2. WARD, M. Molecular switches. **Chem. Ind.**, vol. 20, p. 22 (2002); HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; IYODA, T.; SATO, O.; GU, Z. Spin Switching Effect in Nickel Nitroprusside: Design of a Molecular Spin Device Based on Spin Exchange Interaction. **Chem. Mater.**, vol. 9, p. 1092 (1997); MORTIMER, R. Electrochromic materials. **Chem. Soc. Rev.**, vol. 26, p. 147 (1997); FERRETTI, A.; LAMI, A.; ONDRECHEN, M. J.; VILLANI, G. Role of Vibronic Coupling and Correlation Effects on the Optical Properties of Mixed-Valent and Monovalent Dimer Compounds: the Creutz-Taube Ion and Its Monovalent Analogs. **J. Phys. Chem.**, vol. 99, p. 10484 (1995).

3. HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; OHKOSHI, S. Transparent and Colored Magnetic Thin Films: $(\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Cr}^{\text{II}}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 120, p. 5349 (1998); YOU, X.; *et al.* The Observation of Superparamagnetic Behavior in Molecular Nanowires. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 126, p. 8900 (2004); MROZIŃSKI, J. New trends of molecular magnetism. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 2534 (2005); MILLER, J. S.; MANSON, J. L. Designer Magnets Containing Cyanides and Nitriles. **Acc. Chem. Res.**, vol. 34, p. 563 (2001); KAHN, O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. **Acc. Chem. Res.**, vol. 33, p. 647 (2000).
4. PATEL, R. N.; SINGH, N.; SHUKLA, K. K.; GUNDLA, V. L. N. E.S.R., magnetic, electronic and superoxide dismutase studies of imidazolate-bridged $\text{Cu}(\text{II})$ – $\text{Cu}(\text{II})$ complexes with ethylenediamine as capping ligand. **Spectrochim. Acta A.**, vol. 61, p. 1893 (2005); PATEL, R. N.; SINGH, N.; SHUKLA, K. K.; GUNDLA, V. L. N.; CHAUHAN, U. K. Synthesis, spectra and biomimetic properties of copper(II)–copper(II) and copper(II)–zinc(II) binuclear complexes with CuN5 chromophores. **Spectrochim. Acta A.**, vol. 61, p. 2603 (2005); ST. CLAIR, C. S.; GRAY, H. B.; VALENTINE, J. S. Spectroelectrochemistry of Copper-Zinc Superoxide Dismutase. **Inorg. Chem.**, vol. 31, p. 925 (1992); SOLOMON, E. I.; BRUNOLD, T. C.; DAVIS, M. I.; KEMSLEY, J. N.; LEE, S. K.; LEHNERT, N.; NEESE, F.; SKULAN, A. J.; YANG, Y.-S.; ZHOU, J. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes. **Chem. Rev.**, vol. 100, p. 235 (2000); BLONDIN, G.; GIRERD, J. Interplay of Electron Exchange and Electron Transfer in Metal Polynuclear Complexes in Proteins or Chemical Models. **Chem. Rev.**, vol. 90, p. 1359 (1990); SELLMANN, D.; UTZ, J.; BLUM, N.; HEINEMANN, F. W. On the function of nitrogenase FeMo cofactors and competitive catalysts: chemical principles, structural blue-prints, and the relevance of iron sulfur complexes for N_2 fixation. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 190-192, p. 607 (1999).

5. HASHIMOTO, K.; SATO, O.; EINAGA, Y.; FUJISHIMA, A. Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt-Iron Cyanide. **Inorg. Chem.**, vol. 38, p. 4405, (1999)

CORONADO, E.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; NUEZ, A.; ROMERO, F. M.; RUSANOV, E.; STOECKLI-EVANS, H. Ferromagnetism and Chirality in Two-Dimensional Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds. **Inorg. Chem.**, vol. 41, p. 4615 (2002); GIROLAMI, G. S.; HOLMES, S. M. Sol-Gel Synthesis of $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$: A Crystalline Molecule-Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above 100 °C. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 121, p. 5593 (1999); VERDAGUER, M.; FERLAY, S.; MALLAH, T.; OUAHÈS, R.; VEILLET, P. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, vol. 378, p. 701 (1995); DECURTINS, S.; LARIONOVA, J.; GROSS, M.; PILKINGTON, M.; ANDRES, H.; STOECKLI-EVANS, H.; GÜDEL, H. U.. High-spins Molecules: A Novel Cyano-Bridged $Mn^{II}_9Mo^V_6$ Molecular Cluster with a $S = 51/2$ Ground State And Ferromagnetic Intercluster Ordering at Low Temperatures. **Angew. Chem. Int. Ed.**, vol. 39, p. 1605 (2000).

6. KAHN, O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. **Acc. Chem. Res.**, vol. 33, p. 647 (2000); VAN VEGGEL, F. C. J. M.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N. Metallomacrocycles: Supramolecular Chemistry with Hard and Soft Metal Cations in Action. **Chem. Rev.**, vol. 94, p. 279 (1994); WARD, M. Formation of superoxide–metal ion complexes and the electron transfer catalysis. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 250, p. 3128 (2006); MADALAN, A. M.; AVARVARI, N.; ANDRUH, M. Rational Design of Supramolecular Gridlike Layers and Zigzag Chains through a Unique Interplay of d^{10} – d^{10} and π – π Stacking Interactions. **Cryst. Growth Des.**, vol. 6, p. 1671 (2005); CAMPBELL, K.; MCDONALD, R.; TYKWINSKI, R. R. Functionalized Macrocyclic Ligands for Use in Supramolecular Chemistry. **J. Org. Chem.**, vol. 67, p. 1133 (2002); BERNHARDT, P. V. A Supramolecular Synthron for H-Bonded Transition Metal Arrays. **Inorg. Chem.**, vol. 38, p. 3481 (1999).

7. DRAGO, R. S.; CORDEN, B. B.; BARNES, C. W. Novel Cobalt(II)-Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon-Carbon Double Bond. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 108, p. 2453 (1986); OGURA, K.; FUJITA, M.; KWON, Y. J.; WASHIZU, S. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 116, p. 1151 (1994); GAO, J.; REIBENSPIES, J. H.; MARTELL, A. E. μ -Imidazole-bridged dicopper(II) macrocyclic complex: synthesis, structure, stability and Tyr-like activity. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 346, p. 67 (2003); MARCINIEC, B. Catalysis by transition metal complexes of alkene silylation – recent progress and mechanistic implications. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 2374 (2005).

8. ATWOOD, J. L.; MACGILLIVRAY, L. R.; GROENEMAN, R. H. Aromatic inclusion within a neutral cavity-containing rectangular grid. **Chem. Comm.**, p. 2735 (1998); KITAGAWA, S.; KAWATA, S.; KUMAGAI, H.; KUDO, C.; KAMESAKI, H.; ISHIYAMA, T.; SUZUKI, R.; KONDO, M.; KATADA, M. Rational Design of a Novel Intercalation System. Layer-Gap Control of Crystalline Coordination Polymers, $\{[\text{Cu}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_m](\text{G})\}_n$ ($m = 2$, $\text{G} = 2,5$ -Dimethylpyrazine and Phenazine; $m = 1$, $\text{G} = 1,2,3,4,6,7,8,9$ -Octahydrophenazine). **Inorg. Chem.**, vol. 35, p. 4449 (1996); ZHANG, H.; WANG, X.; TEO, B. K. Molecular Design and Crystal Engineering of a New Series of Inorganic Polymers Separated by Organic Spacers: Structures of $[(18\text{C}6)\text{K}][\text{Cd}(\text{SCN})_3]$ and $[(18\text{C}6)_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{1/2}[\text{Cd}(\text{SCN})_3]$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 118, p. 11813 (1996); YAGHI, O. M.; DAVIS, C. E.; LI, G.; LI, H.. Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)-Benzenetricarboxylate Network. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 119, p. 2861 (1997); LIN, W.; EVANS, O. R.; XIONG, R.; WANG, Z.. Supramolecular Engineering of Chiral and Acentric 2D Networks. Synthesis, Structures, and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Bis(nicotinato)zinc and Bis{3-[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzoato}cadmium. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 120, p. 13272 (1998).

9. NAM, W. High-Valent Iron(IV)–Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions. **Acc. Chem. Res.**, vol. 40, p. 522 (2007); REED, C. A.; MOMENTEAU, M. Synthetic Heme Dioxygen Complexes. **Chem. Rev.**, vol. 94, p. 659 (1994); THOMPSON, K. H.; McNEILL, J. H.; ORVIG, C. Vanadium Compounds as Insulin Mimics. **Chem. Rev.**, vol. 99, p. 2561 (1999); LIPPARD, S. J.; STROTHKAMP, K. G. Chemistry of the Imidazolate-Bridged Bimetallic Center in the Cu-Zn Superoxide Dismutase and Its Model Compounds. **Acc. Chem. Res.**, vol. 15, p. 318 (1982).
10. FUKUZUMI, S.; OHTSU, H.; OHKUBO, K.; ITOH, S.; IMAHORI, H.. Formation of superoxide–metal ion complexes and the electron transfer catalysis. **Coord. Chem. Rev.** vol. 226, p. 71 (2002); FINKE, R. G.; SCHIRALDI, D. A.; MAYER, B. J. Towards the Unification of Coenzyme B₁₂-Dependent Diol Dehydratase Stereochemical and Model Studies: The Bound Radical Mechanism. **Coord. Chem. Rev.** vol. 54, p. 1 (1984); MONTFORT, W. R.; MAES, E. M.; ROBERTS, S. A.; WEICHSEL, A. Ultrahigh Resolution Structures of Nitrophorin 4: Heme Distortion in Ferrous CO and NO Complexes. **Biochem.**, vol. 44, p. 12690 (2005).
11. SCHLICHTING, I.; DENISOV, I. G.; MAKRIS, T. M.; SLIGAR, S. G. Structure and Chemistry of Cytochrome P450. **Chem. Rev.**, vol. 105, p. 2253 (2005); COLLMAN, J. P.; BOULATOV, R.; SUNDERLAND, C. J.; FU, L. Functional Analogues of Cytochrome c Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin. **Chem. Rev.** vol. 104, p. 561 (2004); ERMLER, U.; GRABARSE, W.; SHIMA, S.; GOUBEAUD, M.; THAUER, R. K. Active sites of transition-metal enzymes with a focus on nickel. **Curr. Opin. Struct. Biol.**, vol. 8, p. 749 (1998).
12. KAHN, O. Blueprint for success. **Nature**, vol. 378, p. 667 (1995).
13. BUSCHMANN, W. E.; MILLER, J.S. Magnetic Ordering and Spin-Glass Behavior in First-Row Transition Metal Hexacyanomanganate(IV) Prussian Blue Analogues. **Inorg. Chem.**, vol. 39, p. 2411 (2000); MILLER, J. S.; NELSON, K. J.; DANIELS, M. C.; REIFF, W. M.; TROFF, S. A. [Cr^{III}(NCMe)₆]³⁺ – a Labile Cr^{III} Source Enabling Formation of

Cr[M(CN)₆] (M = V, Cr, Mn, Fe) Prussian Blue-Type Magnetic Materials. **Inorg. Chem.**, vol. 46, p. 10093 (2007); VERDAGUER, M.; BLEUZEN, A.; MARVAUD, V.; VAISSERMANN, J.; SEULEIMAN, M.; DESPLANCHES, C.; SCUILLER, A.; TRAIN, C.; GARDE, R.; GELLY, G.; LOMENECH, C.; ROSENMAN, I.; VEILLET, P.; CARTIER, C.; VILLAIN, F. Molecules to build solids: high T_C molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 190-192, p. 1023 (1999) e suas referências.

14. MILLER, J. S.; DRILLON; M. Magnetism: Molecules to Materials V. **Wiley – VCH**, Weinheim (2004);

15. GAO, S.; KOU, H.; MA, B.; LIAO, D. Crystal structure and magnetic properties of a new two-dimensional cyano-bridged bimetallic assembly [NiL']₃[Cr(CN)₅(NO)]₂·10H₂O (L' = 3,10-dimethyl-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane). **Chem. Comm.**, p. 714 (2000); SPICCIA, L.; PARKER, R. J.; BERRY, K. J.; FALLON, G. D.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S. Structure and magnetic properties of a high-spin Mn^{II}₆Cr^{III} cluster containing cyano bridges and Mn centres capped by pentadentate ligands. **Chem. Comm.**, p. 333 (2001); CHAUDURI, N. R.; MAJI, T. K.; MUKHERJEE, P. S.; MOSTAFA, G.; ZANGRANDO, E. 1D porous framework of copper(II) showing a novel coordination mode of Ni(CN)₄²⁻. **Chem. Comm.** p. 1368 (2001); TRIKI, S.; THÉTIOT, F.; PALA, J. S.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; GOLHEN, S. [Cu(tn)]₃[Cr(CN)₆]₂·3H₂O: a unique two-dimensional Cu–Cr cyano-bridged ferromagnet (tn = 1,3-diaminopropane). **Chem. Comm.**, p. 1078 (2002); OHBA, M.; ŌKAWA, H. Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 198, p. 313 (2000); ČERNÁK, J.; ORENDÁČ, M.; POTOČNÁK, I.; CHOMIČ, J.; ORENDÁČOVÁ, A.; SKORŠEPA, J.; FEHER, A. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 224, p. 51 (2002); FLORIANI, C.; MIYASAKA, H.; IEDA, H.; MATSUMOTO, N.; RE, N.; CRESCENZI, R. Assembling Bi-, Tri-

and Pentanuclear Complexes into Extended Structures Using a Desolvation Reaction: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Manganese(III)-Schiff-Base-Hexacyanoferrate Polymeric Compounds and Their Derived Extended Structures. **Inorg. Chem.**, vol. 37, p. 255 (1998); DECURTINS, S.; BONADIO, F.; SENNA, M.-C.; ENSLING, J.; SIEBER, A.; NEELS, A.; STOECKLI-EVANS, H. Cyano-Bridged Structures Based on $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{N}_3\text{O}_2\text{-Macrocycle})]^{2+}$: A Synthetic, Structural, and Magnetic Study. **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 969 (2005); COLACIO, E.; DOMÍNGUEZ-VERA, J. M.; GHAZI, M.; KIVEKÄS, R.; KLINGA, M.; MORENO, J. M. A cyano bridged iron(III) linear chain with alternating $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-Fe}(\text{cyclam})$ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclodecane) units and unexpected ferromagnetic behaviour. **Chem. Comm.**, p. 1071 (1998); BERNHARDT, P. V.; MARTINEZ, M. The First Structurally Characterized Discrete Dinuclear μ -Cyano Hexacyanoferrate Complex. **Inorg. Chem.**, vol. 38, p. 424 (1999); BERNHARDT, P. V.; BOZOGLIAN, F.; GONZALEZ, G.; MARTINEZ, M.; MACPHERSON, B. P.; SIENRA, B. Dinuclear Cyano-Bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ Complexes as Precursors for Molecular Mixed-Valence Complexes of Higher Nuclearity. **Inorg. Chem.**, vol. 45, p. 74 (2006).

16. XU, Z.; SHENA, X.; LIA, B.; ZOUB, J.; HUC, H. The first cyano-bridged heptanuclear $\text{Mn}(\text{III})_6\text{Fe}(\text{III})$ cluster: crystal structure and magnetic properties of $[\{\text{Mn}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}\}_6\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **J. Mol. Struct.**, vol. 657, p. 325 (2003).

17. BERNHARDT, P. V.; BOZOGLIAN, F.; GONZALEZ, G.; MARTINEZ, M.; MACPHERSON, B. P. Molecular mixed-valence cyanide bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ complexes. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 249, p. 1902 (2005); COE, B. J.; MEYER, T. J.; WHITE, P. S.; Cyano-Bridged Complexes of trans-Tetrakis(pyridine)ruthenium(II). **Inorg. Chem.**, vol. 34, p. 3600 (1995); LU, T.-B.; GU, J.-Z.; KOU, H.-Z.; JIANG, L.; TAN, M.-Y. Synthesis, structures and magnetic properties of pentanuclear and trinuclear heterometallic complexes with bended and linear cyano-bridges (tren = tris(2-aminoethyl)amine). **Inorg. Chim. Acta**, vol. 359, p. 2015 (2006); COLACIO, E.; RODRIGUEZ-DIEGUEZ, A.; KIVEKAS, R.;

SILLANPAA, R.; CANO, J.; LLORET, F.; MCKEE, V.; STOECKLI-EVANS, H. Structural and Magnetic Diversity in Cyano-Bridged Bi- and Trimetallic Complexes Assembled from Cyanometalates and $[M(\text{rac-CTH})]^{n+}$ Building Blocks (CTH = *d,l*-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). **Inorg. Chem.**, vol. 45, p. 10537 (2006); SONG, Y.; WEN, H.-R.; WANG, C.-F.; ZUO, J.-L.; ZENG, X.-R.; YOU, X.-Z. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Cyano-Bridged Heterobimetallic Complexes Based on $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$. **Inorg. Chem.**, vol. 45, p. 582 (2006).

18. NI, Z.-H.; KOU, H.-Z.; ZHAO, Y.-H.; ZHENG, L.; WANG, R.-J.; CUI, A.-L.; SATO, O.. $[\text{Fe}(\text{bpb})(\text{CN})_2]^-$ as a Versatile Building Block for the Design of Novel Low-Dimensional Heterobimetallic Systems: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Cyano-Bridged $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ Complexes $[(\text{bpb})^{2-} = 1,2\text{-Bis}(\text{pyridine-2-carboxamido})\text{benzenate}]$. **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 2050 (2005).

19. SI, S.-F.; TANG, J.-K.; LIU, Z.-Q.; LIAO, D.-Z.; JIANG, Z.-H.; YAN, S.-P.; CHENG, P. A pentanuclear complex derives from manganese(III) Schiff-based complex and hexacyanoferrate(III): synthesis, structure and magnetic properties. **Inorg. Chem. Comm.**, vol. 6, p. 1109 (2003).

20. LIU, C.-M.; GAO, S.; KOU, H.-Z.; ZHANG, D.-Q.; SUN, H.-L.; ZHU, D.-B. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Three-Dimensional Cyano-Bridged Bimetallic Coordination Polymer with an Aromatic Amine Capping Ligand: $[\text{Cu}(2,2'\text{-dpa})_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (2,2'-dpa = 2,2'-Dipicolylamine). **Cryst. Growth Des.**, vol. 6, p. 94 (2006).

21. RIBAS, J.; ESCUER, A.; MONFORT, M.; VICENTE, R.; CORTÉS, R.; LEZAMA, L.; ROJO, T. Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 193-195, p. 1027 (1999); GAO, S.; LIU, T.-F.; FU, D.; ZHANG, Y.-Z.; SUN, H.-L.; SU, G.; LIU, Y.-J. An Azide-Bridged Homospin Single-Chain Magnet: $[\text{Co}(2,2'\text{-bithiazoline})(\text{N}_3)_2]_n$. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 125, p. 13976 (2003);

WANG, L.-Y.; ZHAO, B.; ZHANG, C.-X.; LIAO, D.-Z.; JIANG, Z.-H.; YAN, S.-P. The First Azide($\mu_{1,1}$)-Bridged Binuclear Cobalt(II)-Imino Nitroxide Complex with Ferromagnetic Behavior. **Inorg. Chem.**, vol. 42, p. 5804 (2003); YOU, A.; HONG, C. S.; KIM, K.M. Azido-bridged Cu(II) compounds with asymmetric end-to-end and end-on binding modes: magnetic assignments using a spin dimer model. **Polyhedron**, vol. 24, p. 249 (2005); MITRA, S.; DEY, S. K.; MONDAL, N.; EL FALLAH, M. S.; VICENTE, R.; ESCUER, A.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M.; MATSUSHITA, T.; GRAMLICH, V. Crystal Structure and Magnetic Interactions in Nickel(II) Dibridged Complexes Formed by Two Azide Groups or by Both Phenolate Oxygen-Azide, -Thiocyanate, -Carboxylate, or -Cyanate Groups. **Inorg. Chem.**, vol. 43, p. 2427 (2004); MROZIŃSKI, J.; SKORUPA, A.; KORYBUT-DASZKIEWICZ, B. Crystal structure and magnetic properties of two heteronuclear thiocyanate bridged compounds: (CuL)[Co(NCS)₄] (L=*N-meso*-(5,12-Me₂-7,14-Et₂-[14]-4,11-dieneN₄) and *N-rac*-(5,12-Me₂-7,14-Et₂-[14]-4,11-dieneN₄)). **Inorg. Chim. Acta**, vol. 324, p. 286 (2001); MROZIŃSKI, J.; ZUROWSKA, B.; JULVE, M.; LLORET, F.; MASLEJOVA, A.; SAWKA-DOBROWOLSKA, W. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of End-to-End Di- μ -thiocyanato-Bridged Polymeric Complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray Crystal Structure of Di- μ -thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). **Inorg. Chem.**, vol. 41, p. 1771 (2002).

22. MIKURIYA, M.; YOSHIOKA, D.; HANDA, M. Magnetic interactions in one-, two-, and three-dimensional assemblies of dinuclear ruthenium carboxylates. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 250, p. 2194 (2006); CORONADO, E.; CLEMENTE-JUAN, J. M. Magnetic clusters from polyoxometalate complexes. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 193-195, p. 361 (1999).

23. KAHN, O.; RANCUREL, C.; LEZNOFF, D. B.; SUTTER, J.-P.; GOLHEN, S.; OUAHAB, L.; KLIAVA, J. Synthesis, Structure, and Magnetism of Mono- and Binuclear Manganese(II) Compounds of Nitronyl Nitroxide Substituted Phosphine Oxides. **Inorg.**

- Chem.**, vol. 38, p. 4753 (1999); KAIZAKI, S. Coordination effects of nitroxide radicals in transition metal and lanthanide complexes. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 250, p. 1804 (2006).
24. COSTA, G.; MESTRONI, G.; SAVORGNANI, E.; Vitamin B₁₂ model compounds - cobalt chelates of bis(diacetylmonoxime-imino)propane 1–3. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 3, p. 323 (1969).
25. PARKER, JR, W. O.; ZANGRANDO, E.; BRESCIANI-PAHOR, N.; RANDACCIO, L.; MARZILLI, L. G. Structures, ¹H NMR Spectra, and Ligand-Exchange Properties of Costa-Type Organocobalt B12 Models with P-Donor Ligands. **Inorg. Chem.**, vol. 25, p. 1303 (1986); PARKER, JR, W. O.; ZANGRANDO, E.; BRESCIANI-PAHOR, N.; RANDACCIO, L.; MARZILLI, L. G. Structures, NMR Spectra, and Ligand-Exchange Properties of Costa-Type Organocobalt B12 Models with N-Donor Ligands. **Inorg. Chem.**, vol. 25, p. 3489 (1986); GERLI, A.; MARZILLI, L.G. Costa-Type B12 Models: Synthesis, Structural Characterization, and Electrochemistry of Chloro Derivatives. **Inorg. Chem.**, vol. 31, p. 1152 (1992); MOORE, S.J.; KUTIKOV, A.; LACHICOTTE, R.J.; MARZILLI, L.G. Methyl B12 Models Containing Unsubstituted Imidazole As an Axial Ligand Investigated by Structural and NMR Spectroscopic Methods. Evidence that μ -Imidazolato-Bridged Dimers Are Formed by Base Addition to Some Analogues with Macrocyclic Equatorial Ligands Incorporating BF₂. **Inorg. Chem.**, vol. 38, p. 768 (1999).
26. STYNES, D. V. Axial ligation to low spin iron(II) macrocycles: inorganic and biomimetic applications. **Pure & Appl. Chem.**, vol. 60. p. 561 (1988); STYNES, D. V.; VERNIK, I.; ZOBI, F. Iron complexes of borylated vicinal dioxime macrocycles. **Coord. Chem. Rev.**, vol. 233-234, p. 273 (2002).
27. NUNES, F. S. Estrutura eletrônica e reatividade de complexos macrocíclicos de ferro(II). **Dissertação de Doutorado**. USP, São Paulo (1992).

28. PROTASIEWYCK, G. M.; NUNES, F. S. Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) tetraazaiminooxime macrocyclic complexes – A tetragonal distortion analysis. **Spectrochim. Acta A**, vol. 65, p. 549 (2006).
29. CHAUDURI, P.; BIRKELBACH, F.; WINTER, M.; FLOERKE, U.; HAUPT, H-J.; BUTZLAFF, C.; LENGEN, M.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X.; WIEGHARDT, K. Exchange Coupling in Homo- and Heterodinuclear Complexes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}$ [$\text{M} = \text{Cr(III)}, \text{Mn(III)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$]. Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties. **Inorg. Chem.**, vol. 33, p. 3990 (1994); ŌKAWA, H.; ZHONG, Z. J.; MATSUMOTO, N.; SAKIYAMA, H.; KIDA, S. Ferromagnetic Oximate-bridged Complexes of Chromium(III)-Copper(II) and of Chromium(III)-Copper(II)-Chromium(III). **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 497 (1991).
30. SULFAB, Y.; AL-SOGAIR, F. M. Stabilization of the trivalent oxidation state of copper by tetradentate imine–oxime ligands. **Trans. Met. Chem.**, vol. 27, p. 299 (2002); SULFAB, Y.; ELTAYEB, M. A. Synthesis and characterization of silver(III) complexes with tetradentate and tridentate ligands with imine-oxime groups. **Polyhedron**, vol. 26, p. 39 (2007); TOPICH, J.; HALPERN, J. Organobis(dioximato)cobalt(IV) Complexes: Electron Paramagnetic Resonance Spectra and Electronic Structures. **Inorg. Chem.**, vol. 18, p. 1339 (1979).
31. YOU, X-Z.; ZHANG, K-L.; CHEN, W.; XU, Y.; WANG, Z.; ZHONG, Z. J.; YOU, X-Z. Crystal structure and magnetic properties of a thiocyanato-bridged dinuclear $\text{Cr(III)}\text{--Cu(II)}$ complex $[(\text{HL})\text{Cu}(\text{SCN})\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2]\cdot\text{DMF}$. **Polyhedron**, vol. 20, 2033 (2001).
31. ALI, M.; RAY, A.; DUTTA, D.; MONDAL, P. C.; SHELDRIK, W. S.; MAYER-FIGGE, H. Synthesis, crystal structure, electrochemical and kinetic studies on a cyano-bridged $\text{Cu}^{\text{II}}\text{--Ni}^{\text{II}}\text{--Cu}^{\text{II}}$ hetero-trinuclear complex. **Polyhedron**, vol. 26, p. 1012 (2007).
33. ALVES, O. L. Técnicas de síntese em atmosfera inerte. **Quím. Nova**, vol. 9, p. 276 (1986).

34. ISHIRUJI, F. H. O. Síntese e Caracterização de Complexos Tetraazamacrocíclicos Mononucleares e Polinucleares mediados via Ponte Cianeto. **Dissertação de Mestrado**. UFPR, Curitiba (2007).
35. PROTASIEWYCK, G. M. Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Macrocíclicos Iminooxímicos de Cobre(II), Ferro(II) e Vanádio (II/III/IV). **Dissertação de Mestrado**. UFPR, Curitiba (2005).
36. BIGELOW, H. Potassium tetracyanonickelate(II). **Inorg. Synth.**, vol. 4, p. 227 (1960).
37. GAGNÉ, R.; ALLISON, J. L.; GALL, R. S.; KOVAL, C. A. Models for Copper-Containing Proteins: Structure and Properties of Novel Five-Coordinate Copper(II) Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 99, p. 7170 (1977).
38. UHLIG, E.; FRIEDRICH, M. Z. Untersuchungen an Oximkomplexen .3. Nichechelat des Bis-(Diacetylmonoxim-imino)-propans-1,3 und des Bis-(Diacetylmonoxim-imino)-athans-1,2. **Anorg. Allgem. Chemie**, p. 343 (1966).
39. CAVICHIOLO, L. J.; NUNES, F. S.; HASEGAWA, T. Synthesis, characterization and semi-empirical calculations for the thiocyanate linkage isomers of an (α -iminooxime) cobalt(III) macrocyclic complex. **Spectrochim. Acta A**, vol. 64, p. 161 (2006).
40. CAVICHIOLO, L. J.; NUNES, F. S.; HASEGAWA, T. ZINDO/S and PM3 calculations for a biscyanide-iminooxime cobalt macrocyclic complex. **Spectrochim. Acta A**, vol. 65, p. 259 (2006).
41. HAY, R. W.; BRADSHAW, R. Cobalt(III) complexes of 2-oximino-10-oximino-3,9-dimethyl-4,8-diazaundeca-3,8-diene. **Trans. Metal Chem.**, vol. 21, p. 64 (1996).
42. (a) NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. **John Wiley & Sons, Inc**; New York (1997); ENDICOTT, J. F.; WATZKY, M. A.; SONG, X.; LEI, Y.; MACATANGAY, A.. Red-Shifted Cyanide Stretching Frequencies in Cyanide-Bridged Transition Metal Donor-Acceptor Complexes. Support for Vibronic Coupling. **Inorg. Chem.**, vol. 35, p. 3463 (1996); BUCKLEY, R. C.; WARDESKA, J. G.

The Linkage Isomerism of Bridging Thiocyanate in Binuclear Complexes. **Inorg. Chem.**, vol. 11, p. 1723 (1972); VICENTE, R.; ESCUER, A.; FALLAH, M. S. E.; SOLANS, X.; FONT-BARDIA, M. Three new mononuclear nickel(II) cyanate and isocyanate compounds derived from macrocyclic ligands: $[\text{Ni}(\text{TMCY})(\text{NCO})](\text{ClO}_4)$, $[\text{Ni}(\text{Cyclam})(\text{NCO})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Ni}(m\text{-CTH})(\text{OCN})_{1.5}(\text{ClO}_4)_{0.5}]$. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 261, p. 227 (1997); (b) BASOLO, F.; BURMEISTER, J. L.; POE, A. J. Linkage Isomerism: Synthesis of Thiocyanato and Isothiocyanato Isomers of some Palladium(II) Complexes. **J. Am. Chem. Soc.** vol. 85, p. 1700 (1963); SABATINI, A.; BERTINI, I. Infrared Spectra of Substituted Thiocyanate Complexes. The Effect of the Substituent on Bond Type. **Inorg. Chem.** vol. 4, p. 1665 (1965).

43. PFENNIG, B. W.; FRITCHMAN, V. A.; HAYMAN, K. A. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of a Series of Supramolecular Mixed-Valence Compounds **Inorg. Chem.**, vol. 40, p. 255 (2001).

44. RIDLEY, J. E.; ZERNER, M.C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines. **Theor. Chim. Acta**, vol. 42, p. 223 (1976).

45. CAVICHILOLO, L. J.; NUNES, F.S.; HÖRNER, M.; VISENTIN, L. C. Crystal Structure of 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazaundecane-1,3,8,10-tetraen-11-ol-1-olatodicyanocobalt(III) monohydrate. **Anal. Sciences**, vol. 23, p. x163 (2007).

46. YOU, Y. S.; YOON, J. H.; LIM, J. H.; KIM, H. C.; HONG, C. S. Synthesis, structures, and magnetic properties of one-dimensional Fe–M (M = Ni^{II} , Cu^{II}) coordination polymers bridged by nitroprusside. **Inorg. Chim. Acta**, vol. 360, p. 2523 (2007); CHEN, X.-Y.; SHI, W.; XIA, J.; CHENG, P.; ZHAO, B.; SONG, H.-B.; WANG, H.-G.; YAN, S.-P.; LIAO, D.-Z.; JIANG, Z.-H. Effect of the Semirigid Capping Ligand on the Structure Formation of Cyano-Bridged Bimetallic Assemblies: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties. **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 4263 (2005); SHEN, X-P.; XU, Z.; YUAN, A.-H.; HUANG, Z.-X. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of two cyano-bridged two-

dimensional assemblies $[\text{Fe}(\text{salpn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ and $[\text{Fe}(\text{salpn})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. **Trans. Met. Chem.**, vol. 29, p. 100 (2004); GAO, S.; MA, B.-Q.; SUN, H.-L.; LI, J.-R. Two novel types of Ln_2M_2 clusters bridged by cyanide and carboxylate simultaneously **J. Sol. State Chem.**, vol. 171, p. 201 (2003); BELLOUARD, F.; CLEMENTE-LEÓN, M.; CORONADO, E.; GALÁN-MASCARÓS, J.R.; GIMÉNEZ-SÁIZ, C.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J.; WOIKE, T. Bimetallic cyanide-bridged complexes based on the photochromic nitroprusside anion and paramagnetic metal complexes. **Polyhedron**, vol. 20, p. 1615 (2001).

47. MONDAL, N.; SAHA, M. K.; MITRA, S.; GRAMLICH, V.; FALLAH, M. S. E. Synthesis, characterization and crystal structure of cyano-bridged dinuclear copper–iron complexes. **Polyhedron**, vol. 19, p. 1935 (2000).

48. GERLI, A.; MARZILLI, L. G. Costa-Type B12 Models: Synthesis, Structural Characterization, and Electrochemistry of Chloro Derivatives. **Inorg. Chem.**, vol. 31, p. 1152 (1992).

49. KOCH, S.; HOLM, R. H.; FRANKEL, R. B. Synthesis and Ground State Electronic Properties of Tetraaza Macrocyclic Iron(II, III) Complexes Containing [14]-, [15]-, and [16]-Membered Rings. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 97, p. 6714 (1975).

50. MACGARVEY, B. R. **Electron Spin Resonance of Transition-Metal Complexes.**, in: **Transition Metal Chemistry**, vol. 3. Marcel Dekker. New York (1966). p. 89 -201.

51. COSTA, J.; DELGADO, R.; DREW, M. G. B.; FÉLIX, V.; HENRIQUES, R. T.; WAERENBORGH, J. C. Structural characterization of cobalt(III), nickel(II), copper(II) and iron(III) complexes of tetraazamacrocycles with *N*-carboxymethyl arms. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 3253 (1999); STYNES, D. V.; NOGLIK, H.; THOMPSON, D. W. Low-Spin Monoiron(III) and Oxo-Bridged Diiron(III) Complexes of Bis(difluoro (dimethylglyoximate)borate). **Inorg. Chem.**, vol. 30, p. 4567 (1991); JÄGER, E.; KEUTEL, H. Chemistry of Iron(III) in a Hemin-like Macrocyclic $[\text{N}_4]^{2-}$ Environment: Relationship between CT Absorption and EPR Spectra. **Inorg. Chem.**, vol. 36, p. 3512 (1997).

52. GUPTA, S. K.; KUSHWAH, Y. S. Mononuclear iron(III)macrocyclic complexes derived from 4-methyl-2,6-di(formyl/benzoyl)phenol and diamines: synthesis, spectral speciation and electrochemical behaviour. **Polyhedron.**, vol. 20, p. 2019 (**2001**).
53. EPSTEIN, L. M. Mössbauer Spectra of Some Iron Complexes. **J. Chem. Phys.**, vol. 36, p. 2731 (**1962**).
54. BHATTACHARYYA, R.; ROYCHOWDHURY, S.; KOMIYAMA, T.; YUKAWA, Y. The first heterobimetallic one dimensional cyano bridged nitrosyl complex containing an alkaline earth metal: synthesis, characterization and crystal structure of the complex $[\text{Sr}(\text{Phen})_2(\text{DMF})_2][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$. **Inorg. Chem. Comm.**, vol. 7, p. 1117 (**2004**).
55. RONCAROLI, F.; ELDIK, R.; OLABE, J. A. Release of NO from Reduced Nitroprusside Ion. Iron-Dinitrosyl Formation and NO-Disproportionation Reactions. **Inorg. Chem.**, vol. 44, p. 2781 (**2005**).

ANEXO I. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

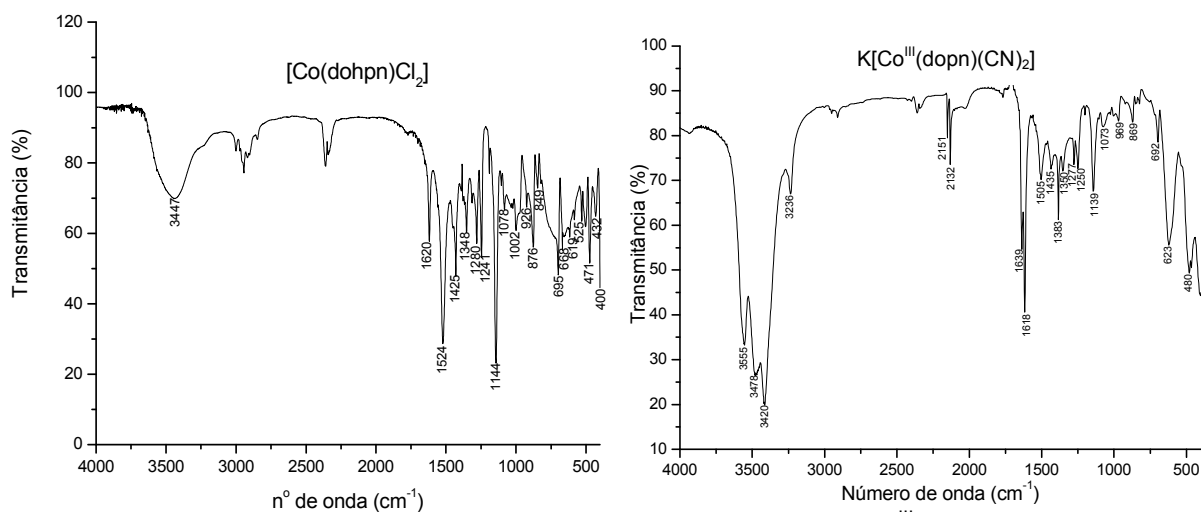


FIGURA 11. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})\text{Cl}_2]$ e $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dopn})(\text{CN})_2]$ em KBr.

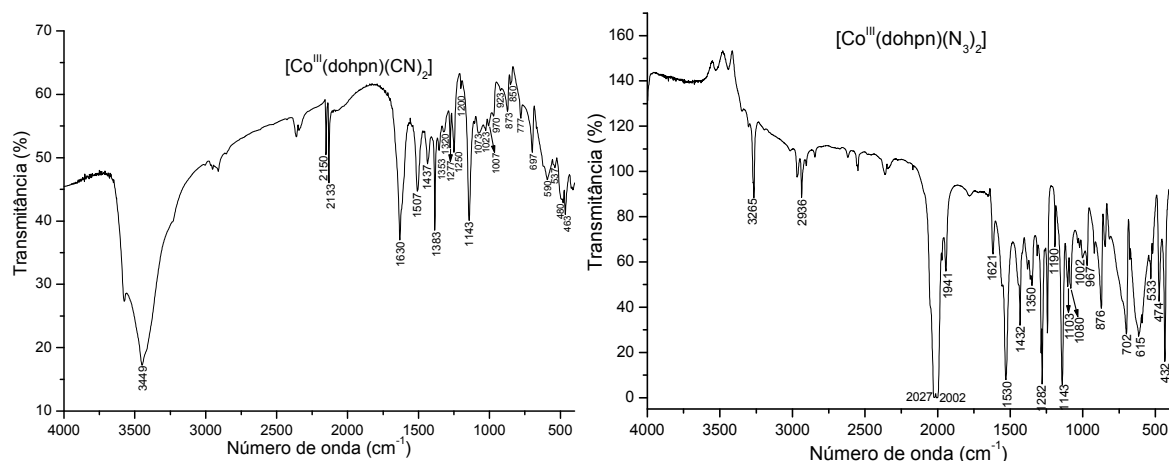


FIGURA 12. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2]$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{N}_3)_2]$ em KBr.

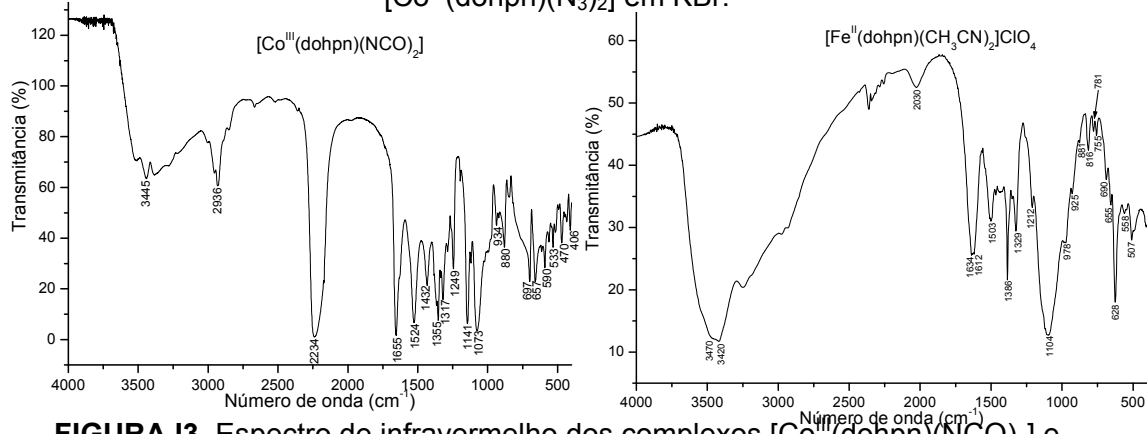


FIGURA 13. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCO})_2]$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ em KBr.

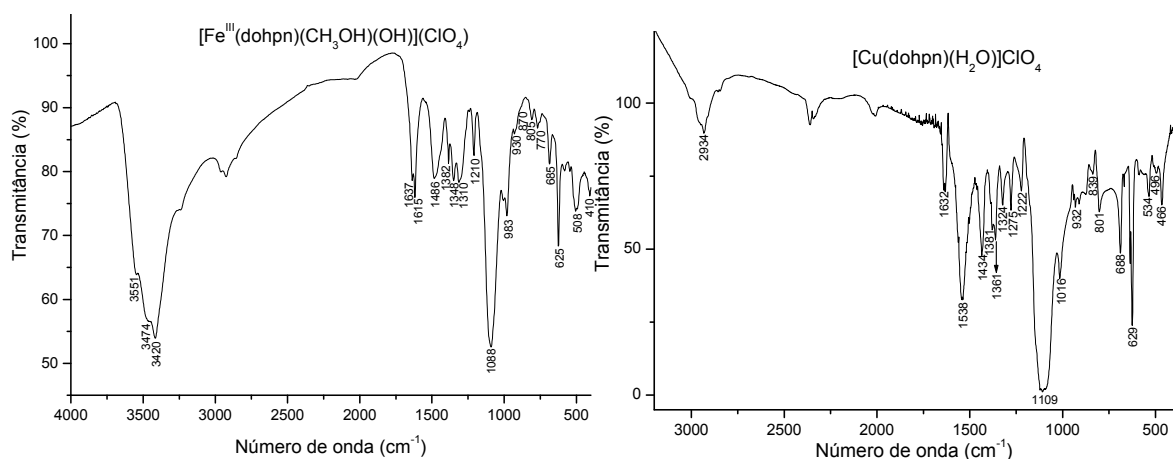


FIGURA I4. Espectro de infravermelho dos complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ em KBr.

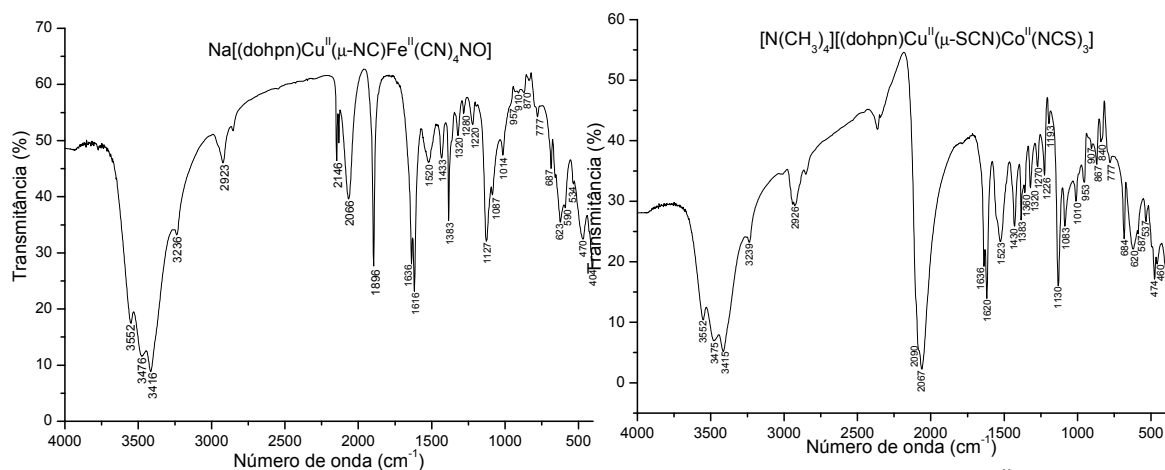


FIGURA I5. Espectro de infravermelho dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]]$ em KBr.

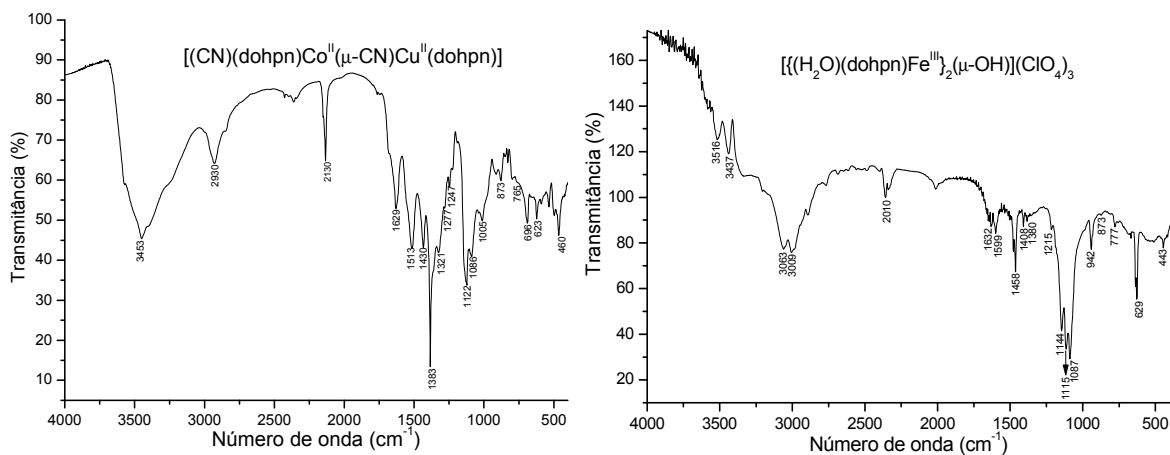


FIGURA I6. Espectro de infravermelho dos complexos $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$ em KBr.

ANEXO II. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

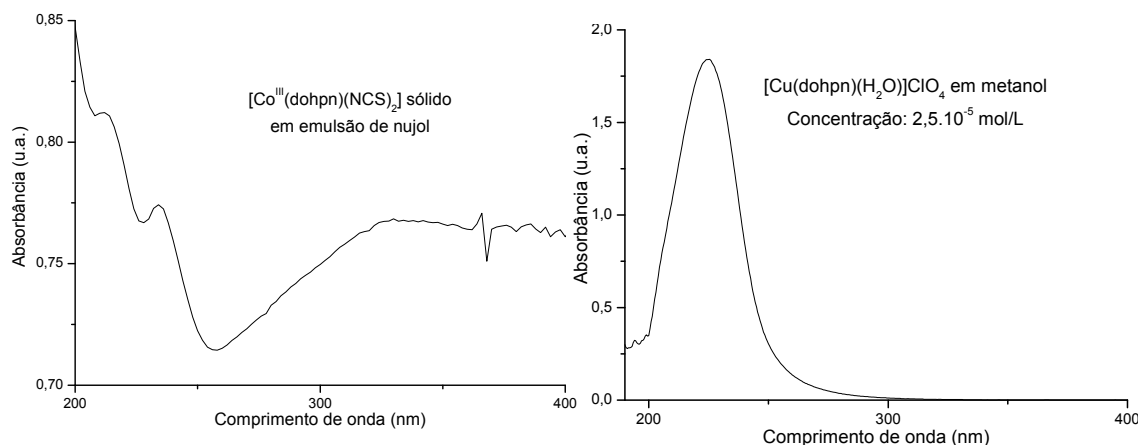


FIGURA II1. Espectro de UV-Vis dos complexos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{NCS})_2]$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$.

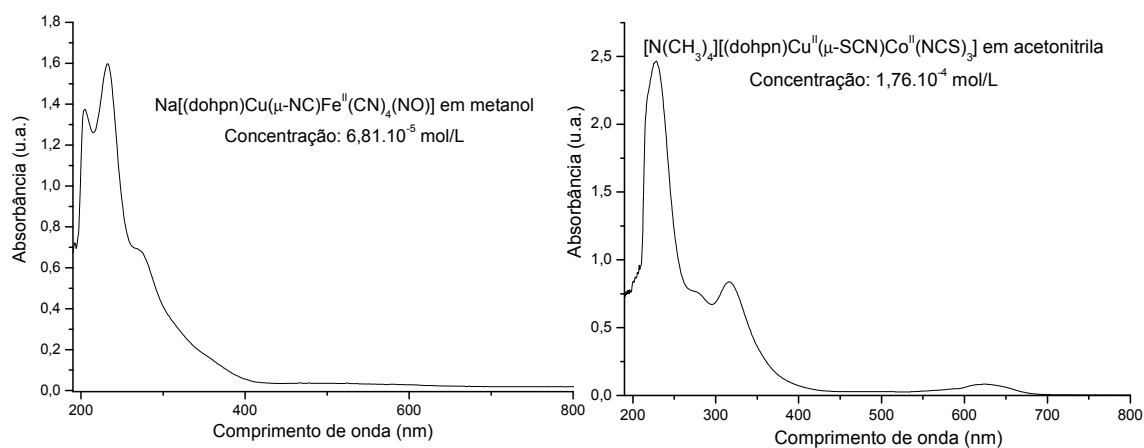


FIGURA II2. Espectro de UV-Vis dos complexos $\text{Na}[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{NO})]$ e $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-SCN})\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_3]$.

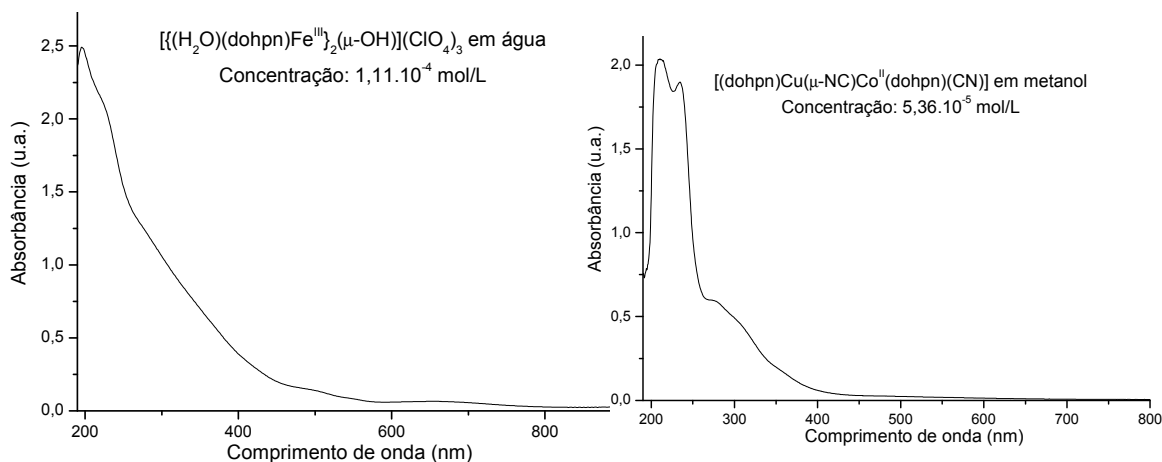


FIGURA II3. Espectro de UV-Vis dos complexos $[(\text{dohpn})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-NC})\text{Co}^{\text{II}}(\text{dohpn})(\text{CN})]$ e $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dohpn})\text{Fe}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_3$.

ANEXO III. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS DO COMPLEXO

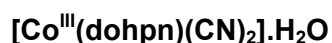


TABELA III1. Dados cristalinos e de refinamento de estrutura de [Co^{III}(dohpn)(CN)₂].H₂O.

Código de identificação	p21
Fórmula empírica	C13 H21 Co N6 O3
Massa molar	368,29 g/mol
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ (Nº 4)
Dimensões da célula unitária	a = 7,4632(2) Å α = 90° b = 13,9015(4) Å β = 101.6420(10)° c = 7,9286(2) Å γ = 90°
Volume	805,67(4) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,518 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	1,089 mm ⁻¹
F(000)	384
Tamanho do cristal	0,32 x 0,27 x 0,12 mm ³
Faixa de θ para coleta de dados	2,79 a 25,48°.
Índice de faixas	-9<=h<=9, -9<=k<=16, -9<=l<=9
Reflexões coletadas	7473
Reflexões independentes	2400 [R(int) = 0,0221]
Integralidade para θ = 25,48°	99,6 %
Transmissão máx. e min.	0,8804 e 0,7219
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	2400 / 1 / 224
Perfeição do ajuste em F ²	1,055
Índices R finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0212, wR2 = 0,0545
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0223, wR2 = 0,0548
Parâmetro absoluto de estrutura	-0,003(12)
Maior diferença entre pico e vale	0,224 e -0,189 e.Å ⁻³

TABELA III2. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6122(4)	7797(2)	-2106(3)	39(1)
C(2)	9416(4)	6443(2)	-1291(4)	46(1)
C(3)	5599(4)	4461(2)	6559(3)	45(1)
C(4)	2644(3)	6038(3)	5892(3)	40(1)
C(11)	6447(3)	7133(2)	-611(3)	29(1)
C(12)	7958(3)	6445(2)	-239(3)	29(1)
C(13)	9348(3)	5167(2)	1652(3)	37(1)
C(14)	8610(4)	4300(2)	2416(3)	38(1)
C(15)	8021(4)	4461(2)	4113(3)	35(1)
C(16)	5453(3)	5155(2)	5084(3)	29(1)
C(17)	4029(3)	5894(2)	4806(3)	29(1)
C(21)	7574(3)	7021(2)	3694(3)	29(1)
C(22)	4347(3)	5290(2)	801(3)	27(1)
N(11)	5405(3)	7085(1)	516(2)	27(1)
N(12)	4096(2)	6420(1)	3450(2)	27(1)
N(13)	7926(2)	5883(1)	1043(2)	27(1)
N(14)	6519(3)	5154(1)	3998(2)	26(1)
N(21)	8526(4)	7564(2)	4512(3)	44(1)
N(22)	3296(3)	4830(2)	-90(3)	40(1)
O(11)	3941(3)	7648(1)	361(3)	37(1)
O(12)	2907(2)	7114(1)	2981(2)	39(1)
OW	95(4)	3647(3)	8438(5)	86(1)
Co	5992(1)	6134(1)	2258(1)	23(1)

TABELA III3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para [Co^{III}(dohpn)(CN)₂].H₂O.

C(1)-C(11)	1,483(3)	C(11)-C(1)-H(1A)	109,5	N(14)-C(15)-H(15A)	108,9
C(1)-H(1A)	0,96	C(11)-C(1)-H(1B)	109,5	C(14)-C(15)-H(15A)	108,9
C(1)-H(1B)	0,96	H(1A)-C(1)-H(1B)	109,5	N(14)-C(15)-H(15B)	108,9
C(1)-H(1C)	0,96	C(11)-C(1)-H(1C)	109,5	C(14)-C(15)-H(15B)	108,9
C(2)-C(12)	1,499(3)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109,5	H(15A)-C(15)-H(15B)	107,7
C(2)-H(2A)	0,96	H(1B)-C(1)-H(1C)	109,5	N(14)-C(16)-C(17)	115,4(2)
C(2)-H(2B)	0,96	C(12)-C(2)-H(2A)	109,5	N(14)-C(16)-C(3)	124,3(2)
C(2)-H(2C)	0,96	C(12)-C(2)-H(2B)	109,5	C(17)-C(16)-C(3)	120,3(2)
C(3)-C(16)	1,503(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109,5	N(12)-C(17)-C(16)	111,70(19)
C(3)-H(3A)	0,96	C(12)-C(2)-H(2C)	109,5	N(12)-C(17)-C(4)	123,1(2)
C(3)-H(3B)	0,96	H(2A)-C(2)-H(2C)	109,5	C(16)-C(17)-C(4)	125,2(2)
C(3)-H(3C)	0,96	H(2B)-C(2)-H(2C)	109,5	N(21)-C(21)-Co	178,1(2)
C(4)-C(17)	1,487(3)	C(16)-C(3)-H(3A)	109,5	N(22)-C(22)-Co	175,9(2)
C(4)-H(4A)	0,96	C(16)-C(3)-H(3B)	109,5	C(11)-N(11)-O(11)	120,03(19)
C(4)-H(4B)	0,96	H(3A)-C(3)-H(3B)	109,5	C(11)-N(11)-Co	117,05(16)
C(4)-H(4C)	0,96	C(16)-C(3)-H(3C)	109,5	O(11)-N(11)-Co	122,80(15)
C(11)-N(11)	1,299(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109,5	C(17)-N(12)-O(12)	120,55(18)
C(11)-C(12)	1,463(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109,5	C(17)-N(12)-Co	116,60(15)
C(12)-N(13)	1,285(3)	C(17)-C(4)-H(4A)	109,5	O(12)-N(12)-Co	122,85(14)
C(13)-N(13)	1,464(3)	C(17)-C(4)-H(4B)	109,5	C(12)-N(13)-C(13)	123,07(19)
C(13)-C(14)	1,502(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109,5	C(12)-N(13)-Co	114,93(15)
C(13)-H(13A)	0,97	C(17)-C(4)-H(4C)	109,5	C(13)-N(13)-Co	121,73(15)
C(13)-H(13B)	0,97	H(4A)-C(4)-H(4C)	109,5	C(16)-N(14)-C(15)	121,9(2)
C(14)-C(15)	1,513(3)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109,5	C(16)-N(14)-Co	114,55(16)
C(14)-H(14A)	0,97	N(11)-C(11)-C(12)	111,8(2)	C(15)-N(14)-Co	123,55(16)
C(14)-H(14B)	0,97	N(11)-C(11)-C(1)	123,9(2)	N(11)-O(11)-H(1)	120(3)
C(15)-N(14)	1,467(3)	C(12)-C(11)-C(1)	124,3(2)	H(11)-OW-H(12)	112(6)
C(15)-H(15A)	0,97	N(13)-C(12)-C(11)	114,84(19)	N(12)-Co-N(11)	97,53(8)
C(15)-H(15B)	0,97	N(13)-C(12)-C(2)	124,8(2)	N(12)-Co-C(22)	88,67(9)
C(16)-N(14)	1,285(3)	C(11)-C(12)-C(2)	120,3(2)	N(11)-Co-C(22)	87,83(8)
C(16)-C(17)	1,462(3)	N(13)-C(13)-C(14)	112,2(2)	N(12)-Co-C(21)	90,08(9)
C(17)-N(12)	1,309(3)	N(13)-C(13)-H(13A)	109,2	N(11)-Co-C(21)	90,49(9)
C(21)-N(21)	1,144(3)	C(14)-C(13)-H(13A)	109,2	C(22)-Co-C(21)	177,75(12)
C(21)-Co	1,915(2)	N(13)-C(13)-H(13B)	109,2	N(12)-Co-N(13)	178,37(8)
C(22)-N(22)	1,139(3)	C(14)-C(13)-H(13B)	109,2	N(11)-Co-N(13)	81,27(8)
C(22)-Co	1,910(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	107,9	C(22)-Co-N(13)	92,38(8)
N(11)-O(11)	1,330(3)	C(13)-C(14)-C(15)	115,8(2)	C(21)-Co-N(13)	88,83(9)
N(11)-Co	1,8971(18)	C(13)-C(14)-H(14A)	108,3	N(12)-Co-N(14)	81,71(8)
N(12)-O(12)	1,313(2)	C(15)-C(14)-H(14A)	108,3	N(11)-Co-N(14)	178,32(9)
N(12)-Co	1,8963(18)	C(13)-C(14)-H(14B)	108,3	C(22)-Co-N(14)	90,66(9)
N(13)-Co	1,9220(17)	C(15)-C(14)-H(14B)	108,3	C(21)-Co-N(14)	91,01(9)
N(14)-Co	1,9227(18)	H(14A)-C(14)-H(14B)	107,4	N(13)-Co-N(14)	99,52(8)
O(11)-H(1)	0,84(4)	N(14)-C(15)-C(14)	113,4(2)		
OW-H(11)	0,57(4)				
OW-H(12)	0,76(5)				

TABELA III4. Parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. O expoente do fator de deslocamento isotrópico tem a forma: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$.

Átomo	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	49(2)	37(2)	34(1)	7(1)	15(1)	3(1)
C(2)	44(2)	59(2)	42(1)	9(1)	24(1)	8(1)
C(3)	53(2)	45(2)	42(2)	17(1)	17(1)	4(1)
C(4)	34(1)	58(2)	33(1)	3(1)	16(1)	2(2)
C(11)	33(1)	30(1)	26(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(12)	29(1)	33(1)	26(1)	-5(1)	8(1)	-4(1)
C(13)	30(1)	44(2)	40(1)	6(1)	15(1)	13(1)
C(14)	39(1)	34(2)	42(1)	-2(1)	11(1)	10(1)
C(15)	32(1)	35(1)	39(1)	8(1)	9(1)	8(1)
C(16)	31(1)	31(1)	26(1)	1(1)	6(1)	-4(1)
C(17)	29(1)	32(2)	26(1)	-1(1)	10(1)	-4(1)
C(21)	30(1)	34(2)	25(1)	3(1)	12(1)	2(1)
C(22)	27(1)	27(1)	27(1)	2(1)	10(1)	3(1)
N(11)	27(1)	26(1)	27(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(12)	27(1)	29(1)	29(1)	0(1)	10(1)	2(1)
N(13)	23(1)	31(1)	26(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
N(14)	26(1)	27(1)	26(1)	2(1)	6(1)	0(1)
N(21)	47(1)	49(2)	36(1)	-7(1)	10(1)	-12(1)
N(22)	38(1)	44(1)	38(1)	-3(1)	8(1)	-4(1)
O(11)	40(1)	37(1)	38(1)	10(1)	17(1)	12(1)
O(12)	35(1)	41(1)	44(1)	9(1)	19(1)	14(1)
OW	53(2)	102(3)	98(2)	-60(2)	6(2)	1(2)
Co	23(1)	25(1)	23(1)	1(1)	8(1)	1(1)

TABELA III5. Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dohpn})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7191	8185	-2083	59
H(1B)	5098	8205	-2048	59
H(1C)	5866	7431	-3153	59
H(2A)	9619	5797	-1635	69
H(2B)	10530	6696	-616	69
H(2C)	9034	6835	-2296	69
H(3A)	6864	4357	7066	68
H(3B)	5042	3861	6145	68
H(3C)	4983	4722	7408	68
H(4A)	1696	6457	5308	61
H(4B)	3218	6322	6970	61
H(4C)	2123	5429	6100	61
H(13A)	10303	5458	2513	45
H(13B)	9891	4965	696	45
H(14A)	9541	3803	2581	45
H(14B)	7568	4059	1590	45
H(15A)	7643	3851	4521	42
H(15B)	9063	4690	4954	42
H(1)	3280(60)	7620(30)	1110(50)	107(16)
H(11)	770(60)	3760(30)	8880(50)	75(17)
H(12)	270(60)	3380(40)	7650(50)	99(16)

TABELA III6. Ângulos de torção para [Co^{III}(dohpn)(CN)₂].H₂O.

N(11)-C(11)-C(12)-N(13)	4,1(3)	C(11)-N(11)-Co-N(12)	179,43(16)
C(1)-C(11)-C(12)-N(13)	-175,0(2)	O(11)-N(11)-Co-N(12)	-4,51(18)
N(11)-C(11)-C(12)-C(2)	-174,5(2)	C(11)-N(11)-Co-C(22)	-92,20(17)
C(1)-C(11)-C(12)-C(2)	6,3(4)	O(11)-N(11)-Co-C(22)	83,86(18)
N(13)-C(13)-C(14)-C(15)	-69,4(3)	C(11)-N(11)-Co-C(21)	89,29(17)
C(13)-C(14)-C(15)-N(14)	62,1(3)	O(11)-N(11)-Co-C(21)	-94,65(18)
N(14)-C(16)-C(17)-N(12)	0,9(3)	C(11)-N(11)-Co-N(13)	0,55(16)
C(3)-C(16)-C(17)-N(12)	-179,0(2)	O(11)-N(11)-Co-N(13)	176,60(18)
N(14)-C(16)-C(17)-C(4)	-179,8(2)	C(11)-N(11)-Co-N(14)	-118(3)
C(3)-C(16)-C(17)-C(4)	0,2(3)	O(11)-N(11)-Co-N(14)	58(3)
C(12)-C(11)-N(11)-O(11)	-178,73(19)	N(22)-C(22)-Co-N(12)	55(3)
C(1)-C(11)-N(11)-O(11)	0,4(3)	N(22)-C(22)-Co-N(11)	-42(3)
C(12)-C(11)-N(11)-Co	-2,6(2)	N(22)-C(22)-Co-C(21)	-1(5)
C(1)-C(11)-N(11)-Co	176,60(18)	N(22)-C(22)-Co-N(13)	-123(3)
C(16)-C(17)-N(12)-O(12)	179,11(18)	N(22)-C(22)-Co-N(14)	137(3)
C(4)-C(17)-N(12)-O(12)	-0,1(3)	N(21)-C(21)-Co-N(12)	-124(8)
C(16)-C(17)-N(12)-Co	-1,7(2)	N(21)-C(21)-Co-N(11)	-26(8)
C(4)-C(17)-N(12)-Co	179,02(18)	N(21)-C(21)-Co-C(22)	-68(9)
C(11)-C(12)-N(13)-C(13)	-178,0(2)	N(21)-C(21)-Co-N(13)	55(8)
C(2)-C(12)-N(13)-C(13)	0,6(4)	N(21)-C(21)-Co-N(14)	154(8)
C(11)-C(12)-N(13)-Co	-3,8(2)	C(12)-N(13)-Co-N(12)	-41(3)
C(2)-C(12)-N(13)-Co	174,8(2)	C(13)-N(13)-Co-N(12)	134(3)
C(14)-C(13)-N(13)-C(12)	-149,2(2)	C(12)-N(13)-Co-N(11)	1,93(15)
C(14)-C(13)-N(13)-Co	37,0(3)	C(13)-N(13)-Co-N(11)	176,22(19)
C(17)-C(16)-N(14)-C(15)	179,6(2)	C(12)-N(13)-Co-C(22)	89,36(16)
C(3)-C(16)-N(14)-C(15)	-0,5(4)	C(13)-N(13)-Co-C(22)	-96,35(19)
C(17)-C(16)-N(14)-Co	0,2(3)	C(12)-N(13)-Co-C(21)	-88,75(17)
C(3)-C(16)-N(14)-Co	-179,80(19)	C(13)-N(13)-Co-C(21)	85,54(19)
C(14)-C(15)-N(14)-C(16)	156,7(2)	C(12)-N(13)-Co-N(14)	-179,57(15)
C(14)-C(15)-N(14)-Co	-24,0(3)	C(13)-N(13)-Co-N(14)	-5,28(19)
C(17)-N(12)-Co-N(11)	180,00(16)	C(16)-N(14)-Co-N(12)	-0,91(16)
O(12)-N(12)-Co-N(11)	-0,86(17)	C(15)-N(14)-Co-N(12)	179,8(2)
C(17)-N(12)-Co-C(22)	92,37(17)	C(16)-N(14)-Co-N(11)	-64(3)
O(12)-N(12)-Co-C(22)	-88,49(17)	C(15)-N(14)-Co-N(11)	117(3)
C(17)-N(12)-Co-C(21)	-89,50(17)	C(16)-N(14)-Co-C(22)	-89,47(17)
O(12)-N(12)-Co-C(21)	89,64(17)	C(15)-N(14)-Co-C(22)	91,2(2)
C(17)-N(12)-Co-N(13)	-137(3)	C(16)-N(14)-Co-C(21)	89,02(18)
O(12)-N(12)-Co-N(13)	42(3)	C(15)-N(14)-Co-C(21)	-90,29(19)
C(17)-N(12)-Co-N(14)	1,51(16)	C(16)-N(14)-Co-N(13)	178,01(16)
O(12)-N(12)-Co-N(14)	-179,35(18)	C(15)-N(14)-Co-N(13)	-1,3(2)

ANEXO IV. DADOS CRISTALOGRAFICOS COMPLETOS DO COMPLEXO

$\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

TABELA IV1. Dados cristalinos e de refinamento de estrutura de $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

Código de identificação	p1-
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₃₀ Cu ₂ Fe N ₁₄ O ₆
Massa molar	817,57 g/mol
Temperatura	295(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> (-1)
Dimensões da célula unitária	A = 7,3941(2) Å α = 105,116(2)° b = 10,8148(3) Å β = 107,695(2)° c = 11,8903(4) Å γ = 91,757(2)°
Volume	868,22(4) Å ³
Z	1
Densidade (calculada)	1,564 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	1,686 mm ⁻¹
F(000)	416
Tamanho do cristal	0,97 x 0,53 x 0,14 mm ³
Faixa de θ para coleta de dados	2,91 a 25,50°
Índice de faixas	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões coletadas	17178
Reflexões independentes	3163 [R(int) = 0,0376]
Integralidade para θ = 25,50°	97,9 %
Transmissão máx. e min.	0,7982 e 0,2916
Método de refinamento	Máximos quadrados de matriz completa em F ²
Dados / restrições / parâmetros	3163 / 0 / 231
Perfeição do ajuste em F ²	1,119
Índices R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0447, wR2 = 0,1266
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0654, wR2 = 0,1364
Maior diferença entre pico e vale	0,925 e -0,490 e.Å ⁻³

TABELA IV2. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$. U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

Átomo	x	y	z	U(eq)
N(1)	7966(5)	4473(4)	10341(3)	61(1)
C(2)	9013(6)	6609(4)	9853(3)	45(1)
C(3)	8662(5)	4162(3)	8287(4)	40(1)
C(4)	9302(7)	-431(4)	7817(4)	62(1)
C(5)	6277(10)	446(6)	9020(5)	100(2)
C(6)	1995(9)	3894(5)	3866(6)	109(2)
C(7)	5423(10)	3182(6)	2900(5)	101(2)
C(11)	7775(6)	305(3)	7294(4)	45(1)
C(12)	6296(7)	778(4)	7887(4)	54(1)
C(13)	3544(7)	3163(4)	4464(5)	70(1)
C(14)	5088(7)	2776(4)	3925(4)	66(1)
C(31)	3536(8)	1951(5)	7756(6)	80(2)
C(32)	2955(9)	3119(6)	7351(6)	101(2)
C(33)	2139(7)	3098(5)	6050(6)	79(2)
O(3)	6679(6)	4077(4)	10543(4)	107(1)
N(2)	8500(6)	7575(4)	9781(4)	72(1)
N(3)	7828(5)	3599(3)	7289(3)	49(1)
N(11)	7559(5)	653(3)	6312(3)	44(1)
N(12)	5133(5)	1463(3)	7349(3)	50(1)
N(13)	3596(5)	2839(3)	5429(4)	59(1)
N(14)	6160(5)	2033(3)	4480(3)	55(1)
O(1)	8766(4)	305(3)	5656(3)	61(1)
O(2)	7583(5)	1568(3)	4117(3)	67(1)
Fe	10000	5000	10000	47(1)
Cu	5756(1)	1899(1)	5993(1)	44(1)

TABELA IV3. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação para $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

N(1)-O(3)	1,146(4)	O(3)-N(1)-Fe	176,9(4)	C(31)-C(32)-H(32B)	106,5
N(1)-Fe	1,786(4)	N(2)-C(2)-Fe	177,5(4)	H(32A)-C(32)-H(32B)	106,5
C(2)-N(2)	1,137(5)	N(3)-C(3)-Fe	175,7(3)	C(32)-C(33)-N(13)	110,1(4)
C(2)-Fe	1,936(4)	C(11)-C(4)-H(4A)	109,5	C(3)-N(3)-Cu	147,9(3)
C(3)-N(3)	1,146(5)	C(11)-C(4)-H(4B)	109,5	C(11)-N(11)-O(1)	119,4(3)
C(3)-Fe	1,925(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109,5	C(11)-N(11)-Cu	117,1(3)
C(4)-C(11)	1,478(6)	C(11)-C(4)-H(4C)	109,5	O(1)-N(11)-Cu	122,7(2)
C(4)-H(4A)	0,9600	H(4A)-C(4)-H(4C)	109,5	C(12)-N(12)-C(31)	123,0(4)
C(4)-H(4B)	0,9600	H(4B)-C(4)-H(4C)	109,5	C(12)-N(12)-Cu	114,5(3)
C(4)-H(4C)	0,9600	C(12)-C(5)-H(5A)	109,5	C(31)-N(12)-Cu	122,4(3)
C(5)-C(12)	1,486(6)	C(12)-C(5)-H(5B)	109,5	C(13)-N(13)-C(33)	123,8(4)
C(5)-H(5A)	0,9600	H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5	C(13)-N(13)-Cu	113,8(4)
C(5)-H(5B)	0,9600	C(12)-C(5)-H(5C)	109,5	C(33)-N(13)-Cu	122,4(3)
C(5)-H(5C)	0,9600	H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5	C(14)-N(14)-O(2)	120,7(4)
C(6)-C(13)	1,515(7)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5	C(14)-N(14)-Cu	115,3(3)
C(6)-H(6A)	0,9600	C(13)-C(6)-H(6A)	109,5	O(2)-N(14)-Cu	123,3(3)
C(6)-H(6B)	0,9600	C(13)-C(6)-H(6B)	109,5	N(11)-O(1)-H(1)	99(2)
C(6)-H(6C)	0,9600	H(6A)-C(6)-H(6B)	109,5	N(14)-O(2)-H(1)	100(3)
C(7)-C(14)	1,482(7)	C(13)-C(6)-H(6C)	109,5	N(1)#1-Fe-N(1)	180,000(1)
C(7)-H(7A)	0,9600	H(6A)-C(6)-H(6C)	109,5	N(1)#1-Fe-C(3)	91,74(16)
C(7)-H(7B)	0,9600	H(6B)-C(6)-H(6C)	109,5	N(1)-Fe-C(3)	88,26(16)
C(7)-H(7C)	0,9600	C(14)-C(7)-H(7A)	109,5	N(1)#1-Fe-C(3)#1	88,26(16)
C(11)-N(11)	1,283(5)	C(14)-C(7)-H(7B)	109,5	N(1)-Fe-C(3)#1	91,74(16)
C(11)-C(12)	1,507(5)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109,5	C(3)-Fe-C(3)#1	180,000(1)
C(12)-N(12)	1,284(5)	C(14)-C(7)-H(7C)	109,5	N(1)#1-Fe-C(2)	88,36(17)
C(13)-N(13)	1,274(6)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109,5	N(1)-Fe-C(2)	91,64(17)
C(13)-C(14)	1,492(8)	H(7B)-C(7)-H(7C)	109,5	C(3)-Fe-C(2)	91,34(15)
C(14)-N(14)	1,307(6)	N(11)-C(11)-C(4)	125,3(4)	C(3)#1-Fe-C(2)	88,66(15)
C(31)-N(12)	1,470(5)	N(11)-C(11)-C(12)	111,5(3)	N(1)#1-Fe-C(2)#1	91,64(17)
C(31)-C(32)	1,496(7)	C(4)-C(11)-C(12)	123,2(3)	N(1)-Fe-C(2)#1	88,36(17)
C(32)-C(33)	1,474(8)	N(12)-C(12)-C(5)	125,1(4)	C(3)-Fe-C(2)#1	88,66(15)
C(32)-H(32A)	0,9700	N(12)-C(12)-C(11)	115,3(3)	C(3)#1-Fe-C(2)#1	91,34(15)
C(32)-H(32B)	0,9700	C(5)-C(12)-C(11)	119,6(4)	C(2)-Fe-C(2)#1	180,000(2)
C(33)-N(13)	1,476(6)	N(13)-C(13)-C(14)	116,8(4)	N(11)-Cu-N(14)	96,40(14)
N(3)-Cu	2,240(3)	N(13)-C(13)-C(6)	122,8(6)	N(11)-Cu-N(13)	168,18(14)
N(11)-O(1)	1,356(4)	C(14)-C(13)-C(6)	120,5(5)	N(14)-Cu-N(13)	81,51(16)
N(11)-Cu	1,951(3)	N(14)-C(14)-C(7)	122,9(5)	N(11)-Cu-N(12)	80,29(13)
N(12)-Cu	1,966(3)	N(14)-C(14)-C(13)	111,7(4)	N(14)-Cu-N(12)	170,09(14)
N(13)-Cu	1,960(3)	C(7)-C(14)-C(13)	125,4(5)	N(13)-Cu-N(12)	99,80(15)
N(14)-O(2)	1,320(5)	N(12)-C(31)-C(32)	111,1(4)	N(11)-Cu-N(3)	93,99(13)
N(14)-Cu	1,951(3)	C(33)-C(32)-C(31)	123,5(5)	N(14)-Cu-N(3)	97,50(13)
O(1)-H(1)	1,41(6)	C(33)-C(32)-H(32A)	106,5	N(13)-Cu-N(3)	97,81(13)
O(2)-H(1)	1,12(5)	C(31)-C(32)-H(32A)	106,5	N(12)-Cu-N(3)	92,07(13)
Fe-N(1)#1	1,786(4)	C(33)-C(32)-H(32B)	106,5		
Fe-C(3)#1	1,925(4)				
Fe-C(2)#1	1,936(4)				

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: #1 $-x+2$, $-y+1$, $-z+2$

TABELA IV4. Parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$. O expoente do fator de deslocamento isotrópico tem a forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

Átomo	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	56(2)	70(2)	59(2)	16(2)	24(2)	-2(2)
C(2)	50(2)	44(2)	36(2)	12(2)	7(2)	6(2)
C(3)	40(2)	40(2)	44(2)	18(2)	15(2)	5(2)
C(4)	68(3)	51(2)	66(3)	25(2)	15(2)	10(2)
C(5)	150(6)	110(4)	88(4)	63(4)	73(4)	37(4)
C(6)	107(5)	67(3)	117(5)	40(3)	-28(4)	15(3)
C(7)	115(5)	112(5)	59(3)	47(3)	-10(3)	-28(4)
C(11)	48(2)	38(2)	48(2)	13(2)	15(2)	1(2)
C(12)	70(3)	43(2)	58(3)	19(2)	31(2)	-1(2)
C(13)	67(3)	46(2)	64(3)	18(2)	-25(3)	-16(2)
C(14)	73(3)	60(3)	46(3)	23(2)	-11(2)	-23(2)
C(31)	84(4)	72(3)	119(5)	36(3)	74(4)	27(3)
C(32)	74(4)	126(5)	108(5)	15(4)	50(4)	36(4)
C(33)	53(3)	76(3)	104(4)	22(3)	19(3)	23(3)
O(3)	86(3)	132(3)	108(3)	21(3)	53(3)	-12(3)
N(2)	92(3)	55(2)	61(2)	18(2)	11(2)	18(2)
N(3)	46(2)	51(2)	42(2)	11(2)	4(2)	-3(2)
N(11)	47(2)	44(2)	46(2)	12(2)	22(2)	6(1)
N(12)	46(2)	52(2)	62(2)	19(2)	31(2)	5(2)
N(13)	46(2)	44(2)	71(3)	14(2)	1(2)	-1(2)
N(14)	56(2)	58(2)	40(2)	12(2)	6(2)	-11(2)
O(1)	61(2)	68(2)	67(2)	17(2)	40(2)	21(2)
O(2)	65(2)	93(2)	44(2)	21(2)	20(2)	-6(2)
Fe	62(1)	45(1)	30(1)	8(1)	9(1)	19(1)
Cu	39(1)	49(1)	44(1)	16(1)	12(1)	5(1)

TABELA IV5. Coordenadas dos hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\{[(\text{dohpn})\text{Cu}(\mu\text{-NC})]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{NO})_2\}$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H(4A)	9925	-778	7223	92
H(4B)	8755	-1124	8023	92
H(4C)	10219	130	8546	92
H(5A)	7269	991	9716	150
H(5B)	6490	-440	8938	150
H(5C)	5059	571	9136	150
H(6A)	796	3599	3921	164
H(6B)	1896	3747	3016	164
H(6C)	2313	4800	4281	164
H(7A)	6750	3173	2967	152
H(7B)	5082	4038	2940	152
H(7C)	4655	2597	2129	152
H(32A)	2035	3458	7749	121
H(32B)	4078	3754	7704	121
H(1)	8120(70)	970(50)	4770(50)	92(16)